



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
ALIMENTOS

DESENVOLVIMENTO DE EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS ATIVAS A PARTIR
DE POLÍMEROS E EXTRATO NATURAL DE JAMBOLÃO

GABRIEL DA SILVA FILIPINI

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para
obtenção do título de mestre em
Engenharia e Ciência de
Alimentos.

VILÁSIA GUIMARÃES MARTINS
Orientadora

RIO GRANDE, RS
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
ALIMENTOS

DESENVOLVIMENTO DE EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS ATIVAS A PARTIR
DE POLÍMEROS E EXTRATO NATURAL DE JAMBOLÃO

GABRIEL DA SILVA FILIPINI

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para
obtenção do título de mestre em
Engenharia e Ciência de
Alimentos.

VILÁSIA GUIMARÃES MARTINS
Orientadora

RIO GRANDE, RS

2019

Ficha catalográfica

F483d Filipini, Gabriel da Silva.
Desenvolvimento de embalagens biodegradáveis ativas a partir de polímeros e extrato natural de jambolão / Gabriel da Silva Filipini. – 2019.
123 f.

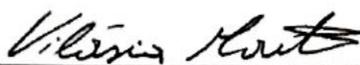
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Rio Grande/RS, 2019.
Orientadora: Dra. Vilásia Guimarães Martins.

1. Blendas 2. Colágeno 3. Embalagem 4. Jambolão 5. Metilcelulose
6. Soro de Leite I. Martins, Vilásia Guimarães II. Título.

CDU 621.798:574

APROVAÇÃO

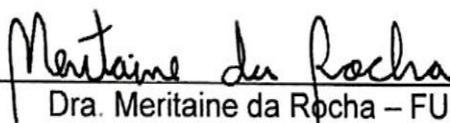
Dissertação defendida por Gabriel da Silva Filipini e aprovada em 08 de março de 2019, pela Comissão Examinadora constituída pelos professores:



Profa. Dra. Vilásia Guimarães Martins – FURG



Profa. Dra. Myriam de las Mercedes Salas-Mellado - FURG



Dra. Meritaine da Rocha – FURG



Profa. Dra. Elessandra da Rosa Zavareze – UFPEL

AGRADECIMENTOS

Agradeço pela oportunidade de fazer parte do laboratório de tecnologia de alimentos e poder trabalhar nestes dois anos com embalagens, assunto este que sempre me chamou muita atenção.

Agradeço por todos professores que me auxiliaram nesta caminhada e estiveram presentes nos mais diversos momentos. Especialmente professor Carlos Prentice Hernandes por toda atenção e por ser tão cordial. E Myrian Sallas Mellado por todos ensinamentos ao longo destes anos, incluindo o fato de ser uma inspiração para mim.

Agradeço à minha orientadora Prof^a. Dr^a. Vilásia Guimarães Martins pela atenção durante o trabalho, por toda paciência e ajuda que recebi e por ter acreditado em minhas ideias, incluindo o fato de se tornar uma amiga que inspira.

À professora Ana Paula Brizio pela disponibilidade e atenção em todos momentos. Agradeço do fundo do meu coração à pós-doc Meritaine da Rocha por todas as vezes que me escutou, ajudou e motivou.

Professora Suzana Juliano Kalil por toda atenção e motivação.

Amanda Porciuncula, por ser essa pessoa simpática e prestativa.

Aline, por toda atenção que me deu no laboratório, pela amizade e as boas risadas.

Agradeço ao meu estagiário Felipe por todos os dias que ele esteve comigo no projeto, se tornando um amigo querido.

Agradeço a minha mãe Nilza por ser esta pessoa heroína que me inspira diariamente e que sempre esteve disposta a me ajudar em tudo. Ao meu pai por sempre estar disposto a escutar sobre o projeto e levantar questionamentos pertinentes.

Agradeço as minhas irmãs Paula e Tatiane por sempre acreditar em mim.

As minhas sobrinhas Gabriela e Giovanna que sempre me recebem com festa quando volto pra casa e fazem a vida se tornar muito mais simples e leve.

Ao Giuliano por estar comigo todos dias nesta caminhada.

Obrigado aos “caldeiretes” Daiane Nogueira, Sibeles Fernandes e Wesclen Vilar por todos momentos de alegria.

Wesclen por ser muito atencioso e dividir sempre bons momentos.

Daiane por ser esta pessoa maravilhosa, que sempre está disposta a escutar, ajudar e dividir seus conhecimentos, bem como curtir uma festa com o mano aqui #gratidão, que vida.....

Não preciso nem dizer né Sibs, que eu sou eternamente grato por nossa dupla dinâmica e por tudo que fizemos juntos, desde todo nosso trabalho no lab, as festas, as compras, viagens e prêmios, te amo amiga, a saudade está maltratando.

Agradeço a Nena por toda amizade e companheirismo desde o primeiro dia do mestrado s2
A todos integrantes do LTA, que sempre me receberam muito bem e estiveram comigo em momentos diversos.

Camila Quadros por toda sua atenção em me ensinar a utilizar novos softwares e novas coreografias, incluindo seus conselhos preciosos.

Debora por todas palavras de sabedoria e amor.

Karina Madruga, pelas boas risadas.

Andressa, por ser maravilhosa.

Claudio, por sempre tentar ajudar.

Karina Lima, por ter me recebido super bem no lab.

Evellin, pela sua fé e por estar sempre disposta a aconselhar e auxiliar.

Ao Rafael por ter se tornado este amigão, que sempre está pronto para somar.

Paola, por doar seus conhecimentos e por ser esta pessoa disposta a escutar e a aconselhar.

Viviane, por todos conhecimentos doados e pela amizade de anos

Danielle, pelo coleguismo por ser esta pessoa que passa tranquilidade.

A Dianini que embora distante fisicamente está sempre comigo.

A Juliana Moreira pela atenção durante as análises.

A todos professores do programa de Pós- Graduação em Engenharia e Ciência e alimentos,
pelos conhecimentos multiplicados.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Região Sul (CEME-Sul) pela disponibilidade

Aos membros da banca examinadora pela atenção e contribuição com o trabalho.

Agradeço a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para o trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES.

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO II.....	25
Tabela 1 - Composição do soro e das proteínas do soro de leite.....	29
Tabela 2 - Filmes produzidos com proteínas de soro de leite.....	30
Tabela 3 - Composição proximal do colágeno	31
Tabela 4 - Filmes produzidos com colágeno.....	32
Tabela 5 - Estudos com filmes oriundos de metilcelulose	34
Tabela 6 - Estudos com embalagens inteligentes.....	36
Tabela 7 - Composição química de jambolão	38
CAPITULO III.....	39
ARTIGO I. Desenvolvimento de filmes, blendas e protótipos de embalagens biodegradáveis e solúveis utilizando colágeno, metilcelulose e proteínas de soro de leite.....	41
Tabela 1 - Condições utilizadas nos testes preliminares na produção dos filmes	48
Tabela 2 - Avaliação subjetiva dos filmes e blendas.....	56
Tabela 3 - Espessura e propriedades ópticas dos filmes.....	57
Tabela 4 - Propriedades mecânicas e de barreira dos filmes	59
Tabela 5 - Ângulo de contato dos filmes	61
Tabela 6 - Propriedades térmicas dos filmes obtidas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA)	62
Tabela 7 - Cristalinidade dos filmes.....	66
ARTIGO II. Produção de filmes de metilcelulose adicionados de extrato de jambolão para potencial uso como embalagem ativas e inteligentes.	75
Tabela 1 - Avaliação impirica de filmes.....	89
Tabela 2 - Propriedades de barreira dos filmes	89
Tabela 3 - Propriedades ópticas dos filmes	90
Tabela 4 - Propriedades mecânicas e microestruturais de filmes.....	91
Tabela 5 - Propriedades térmicas dos filmes	94

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO III	39
ARTIGO I. Desenvolvimento de filmes, blendas e protótipos de embalagens biodegradáveis utilizando colágeno, metilcelulose e proteínas de soro de leite.....	41
Figura 1 - Sistema de análise de permeabilidade ao vapor de água	49
Figura 2 - Esquema de análise de ângulo de contato dos filmes	50
Figura 3 - Avaliação da biodegradabilidade.....	53
Figura 4 - blendas de metilcelulose:proteínas de soro em diferentes proporções	55
Figura 5 - Filmes e blendas	56
Figura 6 - Ângulo de contato dos filmes.....	62
Figura 7 - Microscopia eletrônica de varredura dos filmes e blendas.	64
Figura 8 - Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de filmes e blendas.....	65
Figura 9 - Biodegradabilidade em solo dos diferentes filmes	67
Figura 10 - Protótipos de embalagens biodegradáveis.....	68
ARTIGO II. Produção de filmes de metilcelulose adicionados de extrato de jambolão para potencial uso como embalagem ativas e inteligentes.	75
Figura 1 - Filmes de metilcelulose adicionados de extrato de jambolão.....	89
Figura 2 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de filmes de metilcelulose e filmes de metilcelulose adicionados de extrato de jambolão	93
Figura 3 - Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal dos filmes de metilcelulose e filmes de metilcelulose adicionados de extrato de jambolão	93
Figura 4 - Biodegradabilidade dos filmes de metilcelulose e filmes de metilcelulose adicionados de extrato de jambolão.....	95
Figura 5 - Atividade antioxidante de filmes de metilcelulose adicionados de extrato de jambolão.	97
Figura 6 - Ilustração da mudança de coloração dos filmes de metilcelulose adicionados de extrato de jambolão frente a variação de pH	98
Figura 7 - Variação do ΔE^* de filmes adicionados de extrato de jambolão em diferentes pHs	99

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	15
1 INTRODUÇÃO GERAL.....	21
2 OBJETIVOS	22
2.1 OBJETIVO GERAL	22
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
CAPÍTULO II.....	25
2 REVISÃO DA LITERATURA	27
2.1 EMBALAGENS DE ALIMENTOS	27
2.2 EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS	27
2.3 PROTEÍNAS DO SORO DO LEITE	28
2.4 COLÁGENO.....	31
2.5 METILCELULOSE	32
2.6 PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS.....	34
2.7 BLENDA	35
2.8 EMBALAGENS INTELIGENTES	36
2.9 EMBALAGENS ATIVAS.....	37
2.10 JAMBOLÃO (<i>SYZYGIIUM CUMINI</i>).....	37
CAPÍTULO III	39
ARTIGO I:.....	41
Desenvolvimento de filmes, blendas e protótipos de embalagens biodegradáveis utilizando colágeno, metilcelulose e proteínas de soro de leite.....	41
1 INTRODUÇÃO	45
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
2.1 MATERIAL	46
2.2 MÉTODOS	46
2.2.1 Testes preliminares.....	46
2.2.2 Produção dos filmes individuais	47
2.2.3 Elaboração das blendas	48
2.2.4 Caracterização dos filmes.....	48
2.2.4.1 Avaliação subjetiva	48

2.2.4.2	Espessura	48
2.2.4.3	Solubilidade em água.....	49
2.2.4.4	Permeabilidade ao vapor de água	49
2.2.4.5	Intumescimento dos filmes	50
2.2.4.6	Ângulo de contato.....	50
2.2.4.7	Propriedades ópticas	51
2.2.4.8	Propriedades mecânicas.....	51
2.2.4.9	Propriedades térmicas	52
2.2.4.10	Propriedades morfológicas	52
2.2.4.11	Análise de biodegradabilidade em solo e água do mar.....	53
2.2.4.12	Produção de protótipos de embalagens biodegradáveis e solúveis.....	54
2.2.4.13	Análise estatística	54
3.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
3.1	TESTES PRELIMINARES.....	55
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	56
3.2.1	Avaliação subjetiva.....	56
3.2.2	Espessura e propriedades ópticas dos filmes.....	57
3.2.3	Propriedades mecânicas e de barreira.....	58
3.2.4	Ângulo de contato.....	61
3.2.5	Propriedades térmicas.....	62
3.2.6	Propriedades microestruturais	63
3.2.7	Cristalinidade por difração de raios x (drx).....	66
3.2.8	Biodegradabilidade em solo e água do mar.....	66
3.2.9	Possíveis aplicações dos filmes em embalagens biodegradáveis	68
4	CONCLUSÃO	69
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70
	ARTIGO II.....	75
	Produção de filmes de metilcelulose adicionados de extrato de jambolão (<i>syzygium cumini</i>) para potencial uso como embalagens ativas e inteligentes.	75
1	INTRODUÇÃO	79
2	MATERIAL E METODOS	80
2.1	MATERIAL	80
2.2	MÉTODOS.....	80

2.2.1	Obtenção do extrato da casca de jambolão	80
2.2.1.1	Determinação de antocianinas totais	80
2.2.2	Produção de filmes de metilcelulose	81
2.2.3	Caracterização dos filmes	82
2.2.3.1	Avaliação subjetiva	82
2.2.3.2	Espessura	82
2.2.3.3	Solubilidade em água	82
2.2.3.4	Permeabilidade ao vapor de água	82
2.2.3.5	Intumescimento dos filmes.....	83
2.2.3.6	Ângulo de contato	83
2.2.3.7	Propriedades ópticas.....	84
2.2.3.8	Propriedades mecânicas	84
2.2.3.9	Propriedades térmicas.....	85
2.2.3.10	Propriedades microestruturais	85
2.2.3.11	Análise de biodegradabilidade em solo e em água do mar	86
2.2.3.12	Avaliação de mudança de coloração dos filmes em diferentes pHs.....	86
2.2.3.13	Avaliação da capacidade antioxidante	87
2.2.3.14	Análise estatística	88
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	88
3.1	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	88
3.1.1	Avaliação subjetiva dos filmes.....	88
3.1.2	Espessura e propriedades de barreira dos filmes.....	89
3.1.3	Propriedades ópticas dos filmes	90
3.1.4	Propriedades mecânicas e microestruturais de filmes.....	91
3.1.5	Propriedades térmicas dos filmes.....	94
3.1.6	Biodegradabilidade dos filmes	95
3.1.7	Atividade antioxidante	97
3.1.8	Mudança da coloração dos filmes frente a diferentes pHs.....	98
4	CONCLUSÃO	100
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
CAPÍTULO IV		105
5	CONCLUSÃO GERAL.....	107

CAPÍTULO V	109
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111

CAPÍTULO I

RESUMO

A utilização de polímeros biodegradáveis para produção de embalagens é uma alternativa para a redução da poluição do meio ambiente. O presente trabalho teve como objetivo a elaboração de filmes, blendas e protótipos de embalagens utilizando colágeno (COL), metilcelulose (MC) e proteínas de soro de leite (PSL). Além disso foram produzidos filmes de metilcelulose ativos e com potencial uso para embalagens inteligentes com a adição de extrato de jambolão (*Syzygium cumini*). Na produção dos filmes foi utilizado o método de *casting*, sendo todas formulações avaliadas quanto às propriedades químicas, físicas, ópticas, mecânicas, térmicas, de barreiras, morfológicas e quanto a biodegradabilidade em solo e água do mar. Os filmes de metilcelulose adicionados de extrato de jambolão foram também avaliados quanto a capacidade antioxidante e a sensibilidade a mudança de coloração frente a variação de pHs. A utilização de colágeno, soro de leite e metilcelulose se mostraram aplicáveis na produção de filmes e blendas para uso em embalagens biodegradáveis para alimentos. Essas matérias-primas originaram filmes com diferentes propriedades, que foram direcionados para aplicações diversas, tais como, filmes de MC para produção de sachês solúveis, PSL:MC embalagens flexíveis e PSL embalagens com baixa maleabilidade. Filmes elaborados com MC apresentaram superfície homogênea com alta transparência (T), solubilidade (SOL), resistência a tração (RT) e boas propriedades de barreira ao vapor de água (PVA), COL demonstraram boa capacidade de alongação (E), baixa transparência e boas propriedades de barreiras; PSL apresentou coloração amarela acentuada, baixas propriedades mecânicas e de barreira. A produção de blendas MC:COL e PSL:MC promoveu a melhoria das propriedades tecnológicas de resistência à tração e permeabilidade ao vapor de água (PVA). Dentre os filmes produzidos, o filmes de MC foi o que apresentou melhores propriedades, sendo então utilizado para a adição de extrato de jambolão em 10, 30 e 50%, o que acarretou na melhoria das propriedades mecânicas e de barreira, bem como propiciou funcionalidade aos filmes, tornando-os ativos e com potencialidade de uso em embalagens inteligentes através da alta capacidade antioxidante e mudança de coloração frente a variação de pH em maior intensidade na faixa de (4 a 8), o que sugere que possam ser utilizados em alimentos gordurosos como carnes e queijos. Todos os filmes produzidos apresentaram rápida biodegradação em solo e em água do mar, estando estes totalmente degradados em 15 dias no solo e 5 dias na água do mar, demonstrando grande potencial como material para embalagens sustentáveis.

Palavras-chave: Blendas. Colágeno. Embalagem. Jambolão. Metilcelulose. Soro de leite

ABSTRACT

Development of biodegradable active packaging from polymers and natural jambolan extract

The use of biodegradable polymers for the production of packaging is an alternative to reduce pollution of the environment. The present work had the objective of preparing films, blends and packaging prototypes using collagen (COL), methylcellulose (MC) and whey proteins (WP). In addition, active and potential methylcellulose films were produced for intelligent packaging with the addition of jambolan extract (*Syzygium cumini*). In the production of the films the casting method was used, all formulations being evaluated for chemical, physical, optical, mechanical, thermal, barrier, morphological and biodegradability properties in soil and sea water. Methylcellulose films added with jambolan extract were also evaluated for antioxidant capacity and sensitivity to color change versus pH variation. The use of collagen, whey protein and methylcellulose were shown to be applicable in the production of films and blends for use in biodegradable food packaging. These raw materials originated films with different properties, which were directed to various applications, such as MC films for the production of soluble sachets, WP:MC flexible packages and WP packages with low malleability. The films presented with MC presented a homogeneous surface with high transparency (T), solubility (SOL), tensile strength (RT) and good water vapor barrier (PVA) properties, COL showed good elongation capacity (E), low transparency and good barrier properties; WP films showed marked yellow staining, low mechanical and barrier properties. The production of MC:COL and WP:MC blends improved the technological properties of tensile strength and water vapor permeability (PVA). Among the films produced, MC films had the best properties and were then used to add 10, 30 and 50% of the jambolan extract, which resulted in the improvement of the mechanical and barrier properties, as well as the functionality to the films, making them active and able to use in intelligent packaging through the high antioxidant capacity and color change against the variation of pH in greater intensity in the range of (4 to 8), which suggests that they can be used in fatty foods such as meats and cheeses. All the films produced showed rapid biodegradation in soil and sea water, being totally degraded in 15 days in the soil and 5 days in sea water, demonstrating great potential as a material for sustainable packaging.

Keywords: Blends. Collagen. Jambolão. Methylcellulose. Packing. Whey protein.

1 INTRODUÇÃO GERAL

Na indústria de alimentos as embalagens são utilizadas em praticamente todos os produtos e em todo o processo de produção e distribuição, sendo aplicadas com a finalidade de manter a qualidade e garantir a segurança dos alimentos, através de barreiras físicas contra agentes externos como umidade, luz, micro-organismos, compostos voláteis e outros (RHIM; PARK; HÁ, 2013).

Atualmente, a busca por embalagens que além de promover a proteção de alimentos sejam sustentáveis, tem estimulado a inclusão de polímeros biodegradáveis na produção de embalagens, afim de atenuar a poluição do meio ambiente causada pelo uso de materiais sintéticos. Dentre as matérias-primas adequadas para a produção de filmes biodegradáveis cita-se amido de mandioca (CAETANO et al., 2018), amido de batata (NISA et al., 2015), amido de arroz (PIYADA; WARANYOU; THAWIEN, 2013), mucilagem de chia (DICK et al., 2015), zeína (PANKAJ et al., 2014), ágar (ROCHA et al., 2018), gelatina (DANG; SHAN; CHEN, 2018), glúten de trigo (NOGUEIRA; MARTINS, 2018), proteínas de soro de leite (SCHMID et al., 2015), colágeno (WOLF, 2007) e metilcelulose (DING; ZHANG; LI, 2015).

Ainda que seja possível produzir filmes a partir de polímeros biodegradáveis, muitos ainda não apresentam propriedades tecnológicas adequadas para a substituição de materiais sintéticos na produção de embalagens. Neste contexto diversas tecnologias vêm sendo utilizadas no melhoramento de filmes biodegradáveis, tais como, a adição de compostos ativos (ROMANI; PRENTICE-HERNÁNDEZ; MARTINS, 2017), produção de multicamadas (NOGUEIRA; MARTINS, 2018), uso de radiação UV (STYLIANOU; YOVA; ALEXANDRATOU, 2014), *crosslinking* (WU et al., 2018), utilização de plasma a frio (ROMANI et al., 2019) e blendas poliméricas (MENDES et al., 2017; MICHALSKA-SIONKOWSKA et al., 2018; SUN; XIONG, 2014).

Em geral a produção de blendas tem como princípio o aperfeiçoamento das propriedades dos filmes a partir da complementariedade das características inerentes de cada filme, originando um terceiro filme com maior estabilidade dimensional e melhores propriedades tecnológicas (BIZI, 2007).

Além das funções tradicionais das embalagens, atualmente a busca por funcionalidades vem se intensificando, afim de sanar as necessidades da sociedade contemporânea, com a produção de embalagens ativas e inteligentes. As embalagens ativas são utilizadas como uma forma de possibilitar o prolongamento da vida útil, manutenção de

propriedades sensoriais e segurança através do uso de compostos que interajam com o alimento (FANG et al., 2017). As embalagens inteligentes visam promover uma comunicação mais efetiva e direta com o consumidor, mostrando informações sobre a qualidade do produto, bem como elevando a segurança e conveniência (UL, 2005).

A adição de extratos de frutas apresenta um grande potencial na produção de embalagens ativas e inteligentes, devido a presença de compostos antioxidantes e sensíveis a mudança de coloração frente à variação de pH. O jambolão é encontrado em diversos países e adapta-se facilmente a diferentes regiões e condições climáticas, este apresenta alto teor de antocianinas quando comparado com outros frutos tropicais (RUFINO et al., 2010), descrevendo também alta capacidade antioxidante (VEIGAS; NARAYAN; LAXMAN, 2007) e capacidade de mudar de cor em diferentes pH (POURJAVAHHER et al., 2017).

Percebendo a necessidade da produção de novos materiais e melhoramento dos existentes para produção de embalagens biodegradáveis, ativas e inteligentes, objetiva-se com o presente estudo a produção de filmes e blendas a partir de proteínas de soro de leite, colágeno e metilcelulose, bem como a adição de extrato de jambolão em filmes de metilcelulose averiguando o potencial destes como embalagem ativa e inteligente.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver e caracterizar embalagens biodegradáveis, com potencial para serem ativas e inteligentes, a partir de filmes e blendas utilizando colágeno, proteínas de soro de leite, metilcelulose e extrato de jambolão (*Syzygium cumini*).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Elaborar filmes e blendas utilizando colágeno, proteínas de soro de leite e metilcelulose;
- Caracterizar os filmes e blendas quanto às propriedades ópticas, mecânicas, térmicas, morfológicas, de barreira e biodegradabilidade;
- Elaborar protótipos de embalagens com os filmes e blendas produzidos;

- Verificar as funcionalidades do filme de metilcelulose adicionado de extrato de jambolão como agente antioxidante e potencial mudança de coloração frente a variação de pH;
- Caracterizar o filme de metilcelulose adicionado de extrato de jambolão quanto às propriedades ópticas, mecânicas, térmicas, químicas, morfológicas, de barreira e biodegradabilidade.

CAPÍTULO II

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 EMBALAGENS DE ALIMENTOS

A embalagem é denominada como um envoltório ou recipiente utilizado com a finalidade de armazenar produtos temporariamente, individualmente ou agrupando unidades a fim de protegê-los e estender o seu prazo de vida útil, viabilizando sua distribuição, identificação e consumo, tendo como requisito básico o mínimo de interação entre o produto e a embalagem (ABRE, 2019). Elas são consideradas como os itens mais produzidos pela indústria mundial, estando de maneira fundamental durante a cadeia produtiva cerca de 80% de todos os produtos, sendo 50% desta produção destinada a produtos alimentícios. Segundo a Associação Brasileira de embalagens (ABRE), o setor de embalagens foi responsável por 1,02% do produto interno bruto nacional (PIB) do ano de 2017, alcançando o valor bruto de produção de 71,5 bilhões de reais, sendo que as embalagens plásticas representam a maior participação no valor da produção 38,85% (ABRE, 2019).

Na indústria de alimentos as embalagens apresentam diversas funções, tais como, proteger o produto, favorecer ou assegurar o acesso, transporte e conservação do alimento, bem como evitar interações com agentes externos, promover a comunicação com o consumidor e agregar funcionalidades ao alimento (BRIZIO; 2014).

Diariamente, 160 mil toneladas de resíduos sólidos incluindo embalagens são produzidos no Brasil, sendo possível ser reutilizado cerca de 40% deste total, mas apenas 13% são de fato reciclados atualmente. Dentre os materiais descartados, cerca de 57,4% são de matéria orgânica, 16,5% de plástico, 13,2% de papel, 2,3% de vidro, 1,5% de ferro, 0,51% de alumínio (PEREIRA SILVA, 2019).

Cerca de metade das embalagens produzidas atualmente são destinadas a produtos alimentícios, sendo estas descartadas rapidamente e de maneira demasiada, contribuindo efetivamente com o aumento da poluição, acarretando em inúmeros problemas ambientais, fato este que estimula cada dia mais a busca por embalagens biodegradáveis que possam reduzir tais efeitos nocivos (RHIM; PARK; HA, 2013).

2.2 EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS

Atualmente os materiais mais utilizados na fabricação de embalagens são plásticos, vidros, metais e celulose, em razão da amplitude da aplicação e suas específicas propriedades de barreira fundamentais na proteção de produtos (BRIZIO; 2014). No entanto, a atual cultura do consumismo associada ao grande uso e descarte desordenado de embalagens vem impactando de forma negativa o meio ambiente. Embasado neste fato a busca por embalagens biodegradáveis vem aumentando, a fim de atenuar os efeitos negativos do uso indiscriminado de fontes poluentes (LANDIM, 2016).

Nos últimos anos as embalagens biodegradáveis despertaram interesse dos consumidores de todas as partes do mundo, este fato se explica em decorrência do aumento da consciência ambiental e social, um dos reflexos referentes a esta realidade é que alguns itens podem ser encontrados no mercado como sacolas, papéis, filmes, bandejas, recipientes e materiais laminados (FECHINE, 2013).

Na produção de embalagens biodegradáveis utiliza-se como matéria-prima, biopolímeros biodegradáveis oriundos de matrizes como amido (MARIS et al., 2017), derivados de celulose (DICASTILLO et al., 2016), proteínas (BERISTAIN-BAUZA et al., 2017) e derivados destes.

O processo de biodegradação baseia-se na conversão de compostos orgânicos em compostos simples através do ciclo elementar do carbono, nitrogênio e enxofre, levando em consideração a ação de micro-organismos e enzimas encontrados no solo. As embalagens e polímeros biodegradáveis por sua vez são fontes de nutrientes e em condições normais de umidade, pressão e temperatura são consumidos e degradados (LANDIM, 2016). Em geral, a degradação de materiais pode ser definida a fragmentação do material e perda de propriedades mecânicas ou modificações químicas decorrentes da ação de micro-organismos e enzimas presentes na natureza (DECRIALD; MAUREL; SILVESTRE, 1998).

O tempo e grau de degradação de embalagens biodegradáveis está vinculado a origem e propriedades do polímero utilizado, tais como, massa molar e cristalinidade, bem como aos tipos de micro-organismos presentes no meio ambiente, umidade, temperatura, pH, luz e concentração de oxigênio (MARA; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

2.3 PROTEÍNAS DO SORO DO LEITE

O soro de leite define-se como o líquido residual obtido a partir da coagulação do leite destinado à fabricação de queijos ou de caseína (BRASIL, 2005). O leite bovino possui a

seguinte composição média de macronutrientes, água (87,30%), lactose (4,90%), gordura (3,80%), proteínas (3,30%) e minerais (0,72%) (ANTUNES et al., 2003).

Durante sua utilização no desenvolvimento de produtos na indústria de laticínios ocorre a produção de diversos co-produtos como, por exemplo o soro de leite oriundo do processo de coagulação da caseína na produção de queijos (MARSHALL, 2004; SMITHERS, 2008). Estima-se que a cada quilograma de queijo produzido, nove quilogramas de soro de leite se originam durante o processo de fabricação, o que instiga a busca pelo aproveitamento deste co-produto devido ao seu alto valor protéico, sendo este composto principalmente por lactose, α -lactoalbumina, β - lactoglobulina, soroalbumina bovina e imunoglobulina (MADUREIRA, 2007; SMITHERS, 2008). A composição proximal do soro de leite bovino está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1- Composição do soro e das proteínas do soro de leite

Composição do soro de leite	(%)	Proteínas do soro	(%)
Sólidos totais	6,5		
		β -Lactoglobulina	0,29
		α -Lactoalbumina	0,13
		Caseína	0,21
Proteína	0,8	Imunoglobulina	0,06
		Lipoproteínas	0,06
		BSA	0,06
		Lactoferrina	0,02
		Lactoperoxidase	0,04
Lactose	4,5		

Fonte: Antunes et al (2003).

Estudos acerca da utilização de proteínas de soro de leite na produção de filmes revelaram bom desempenho desde co-produto. Estes filmes, geralmente, apresentam transparência, boas propriedades de barreira a vapor de água, flexibilidade, ausência de sabor e odor (YOSHIDA; ANTUNES, 2009).

Avaliando a influência da concentração de proteína de soro de leite na produção de filmes, Azevedo et al. (2014) observaram que menores concentrações, em geral, produziram

filmes com maior elasticidade, alto caráter hidrofílico e formação de uma barreira semipermeável ao vapor de água.

Diversos estudos vêm sendo realizados acerca da utilização de proteínas de soro de leite na produção de filmes (Tabela 2).

Tabela 2- Filmes produzidos com proteínas de soro de leite

Estudos	Fonte
Atividade antimicrobiana de filmes protéicos de soro de leite suplementados com sobrenadante livre de células de <i>Lactobacillus sakei</i> em carne fresca.	Beristain-bauza et al. (2017)
Efeitos da radiação ultravioleta nas propriedades de filmes de concentrado protéico de soro tratados antes ou após a formação dos filmes.	Díaz, Candia e Cobos, (2016)
Filmes comestíveis de proteína de soro de leite modificados com óleos de amêndoa e nozes.	Galus e Kadzińska (2016)
Caracterização antimicrobiana e físico-química de filmes comestíveis de concentrado protéico de soro incorporados de fumaça líquida.	Soazo et al. (2016)
Melhoramento das propriedades físico-químicas do filme composto de isolado de proteína de soro de leite / quitosana por nanopartículas de TiO ₂ modificadas com laurato de sódio.	Zhang et al. (2016)
Propriedades de barreira de filmes e revestimentos à base de isolado de proteína de soro de leite.	Schmid et al. (2015)
Efeito do congelamento nas propriedades físicas do filme de emulsão de proteína de soro de leite.	Soazo et al. (2013)

2.4 COLÁGENO

O colágeno é considerado a proteína encontrada em maior quantidade em tecidos conjuntivos, estando presente na pele, ossos e tendões de animais. Cerca de 90% do colágeno dos mamíferos classifica-se como do tipo 1, composto por fibrilas, que são os elementos estruturais primários de todos os tecidos conjuntivos. Este está associado à interação celular, migração, fixação, diferenciação e organização, sendo amplamente utilizado na engenharia de biomateriais (DUCHEYNE, 2011).

O colágeno, em seu estado nativo caracteriza-se como uma proteína fibrosa e insolúvel, sendo geralmente extraída de pele bovina, na qual contém cadeias peptídicas dos aminoácidos glicina, prolina, lisina, hidroxilisina, hidroxiprolina e alanina. Esta molécula possui massa molecular de 300.000 Da sendo estabilizada por pontes de hidrogênio e por ligações intermoleculares, tendo suas cadeias organizadas de forma paralela a um eixo, formando as fibras de colágeno, que proporcionam resistência e elasticidade à estrutura (CAMPBELL, 2000; LINDEN, 2000).

Usualmente este material é submetido a alguns processos de purificação antes de ser utilizado, no qual geralmente são realizados tratamentos químicos para a remoção de gordura e cálcio, possibilitando através destes o adequado intumescimento e solubilização do colágeno. O material resultante destes processos é então, submetido à secagem em estufa e fragmentado gerando duas diferentes frações com tamanhos de partícula distintas, sendo estas classificadas como colágeno em pó e colágeno em fibras (SILVA; PENNA, 2012). A Tabela 3 apresenta a composição proximal do colágeno.

Tabela 3- Composição proximal do colágeno

Constituintes	Teor
Proteína	Min. 98%
Umidade	Max. 12%
Lipídios	Max. 3%
Cinzas	Max. 5%

Fonte: Novaprom (2017).

O colágeno apresenta propriedades interessantes para a produção de filmes, tais como, biocompatibilidade, biodegradabilidade, baixa toxicidade e facilidade de interação com outros componentes. Em estudos referentes à utilização de colágeno em fibra e em pó no preparo de filmes, Wolf (2007) observou que o filme oriundo de colágeno em pó apresentou boas propriedades como, superfície lisa, flexibilidade e coesão. Embora o colágeno em fibras

quando utilizado separadamente não tenha sido capaz de formar filmes, a utilização deste em conjunto com o colágeno em pó foi capaz de originar melhorias na resistência à tração dos filmes.

A utilização de filmes de colágeno ocorre industrialmente em envoltórios de embutidos cárneos como os utilizados em salsicha, com o intuito de melhorar a preservação do produto (WOLF, 2007). Porém, o colágeno pode ser utilizado em muitas outras aplicações, como na área de embalagens, fato este que estimula as pesquisas referentes a otimização das propriedades deste polímero em blendas (DING; ZHANG; LI, 2015).

Estudos recentes acerca da produção de filmes com colágeno estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4- Filmes produzidos com colágeno

Estudo	Fonte
Incorporação de própolis em filmes de colágeno	Almeida et al.(2013)
Uso de radiação UV em filmes de colágeno	Stylianou, Yova e Alexandratou (2014)
Produção de filmes compostos por colágeno e celulose	Pei et al. (2013)
Produção de blendas de colágeno/caseína/queratina/proteínas de soja	Wu et al. (2017)
Produção de filmes a partir de colágeno de ovinos	Fauzi et al. (2016)

2.5 METILCELULOSE

Atualmente o Brasil possui 7,84 milhões de hectares de cultivos de árvores de pinus, eucalipto e demais espécies para a produção de chapas de madeira e celulose, sendo as árvores plantadas responsáveis por 91% de toda madeira utilizada industrialmente. No ano de 2017 o Brasil apresentou produção de 19.527 mil toneladas de celulose sendo 13.199 mil toneladas destinadas à exportação (IBA, 2019).

A celulose é um dos materiais em maior abundância na natureza, estando presente como material estrutural nos vegetais, mais especificamente na parede celular. Quimicamente caracteriza-se como um homopolímero constituído de unidades repetidas de β -D-glicopiranosil, unidas por ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$. Devido às fortes e numerosas ligações de pontes de hidrogênio presentes entre as cadeias de celulose essa fibra apresenta-se insolúvel em água, no entanto, a derivatização promove a conversão desta em gomas

hidrossolúveis tais como a metilcelulose (MC), hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), carboximetilcelulose (CMC) e hidroxipropilcelulose (HPC) (FENNEMA, 2010).

A metilcelulose caracteriza-se como um hidrocolóide oriundo de modificações químicas da celulose, seu processo de obtenção baseia-se na substituição de algumas hidroxilas da celulose por metoxilas (BOBBIO e BOBBIO, 1992), formado pelo tratamento alcalino no qual os hidrogênios e os grupos hidroxilas da celulose são parcialmente substituídos por grupos alquila (metil) formando grupos éter metílicos (SONG et al., 2010).

Na indústria de alimentos este insumo é bastante utilizado por causa de suas propriedades formadoras de gel que atuam como estabilizantes, emulsificantes e espessantes que contribuem no controle da sinérese, tamanho dos cristais, e permanência de partículas em suspensão na produção de alimentos (BURDOCK, 2007).

Nos últimos anos alguns estudos avaliaram a possibilidade de utilizar metilcelulose em filmes, seja como polímero majoritário ou material de reforço para filmes oriundos de outros polímeros, sendo alguns destes apresentados na Tabela 5.

Tabela 5- Estudos com filmes oriundos de metilcelulose

Estudo	Fonte
Filmes de metilcelulose incorporados de nanocápsulas de tocoferol	Noronha et al. (2014)
Filmes à base de metilcelulose comestíveis contendo fruto-oligossacáridos como veículos para bactérias lácticas	Romano et al. (2014)
Estabilidade de filmes à base de metilcelulose após ser submetida a diferentes temperaturas de conservação e processamento	Tavera quiroz et al. (2013)
O efeito do tratamento com ultra-som nas propriedades de filmes de metilcelulose	Ahmadi, Sareminezhad e Azizi (2011)

A utilização de metilcelulose na produção de polímeros biodegradáveis vem sendo pesquisada, devido às suas excelentes propriedades formadoras de filmes, e também por poder

ser utilizado como material de reforço elevando propriedades mecânicas (DING; ZHANG; LI, 2015).

Embora entre os derivados de celulose a metilcelulose seja a menos hidrofílica, a permeabilidade ao vapor de água de seus filmes é ainda considerada relativamente alta, parâmetro que limita a utilização desta em embalagens de alimentos para produtos com alta umidade. Os filmes oriundos deste hidrocolóide, em geral, apresentam alta transparência, ausência de aromas e sabor, flexibilidade, boa barreira a óleo e gordura e apresentam moderada transmissão de oxigênio (NORONHA et al., 2014).

2.6 PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS

Definem-se como filmes biodegradáveis as finas películas obtidas a partir de material biodegradável, tais como polissacarídeos, proteínas e lipídios oriundos das mais diversas fontes, utilizando também solventes e plastificantes, tendo sua utilização baseada principalmente na proteção dos alimentos através de barreiras físicas contra agentes externos (KROCHTA, 2002).

Dentre as técnicas utilizadas na obtenção de filmes destacam-se a extrusão e co-extrusão (SCAFFARO; SUTERA; BOTTA, 2018), *electrospinning* (WAN et al., 2016) e *casting* (ADILAH et al., 2018), sendo esta última a mais utilizada em escala laboratorial. A técnica de *casting* consiste na dispersão ou solubilização de biopolímeros em um solvente adicionado de plastificantes, sendo considerados os parâmetros de solubilidade específicos de cada polímero como temperatura, pH e agitação, obtendo assim uma solução filmogênica que depois de seca é capaz de formar um filme (SOARES, 2012).

Os plastificantes são aditivos amplamente empregados em materiais poliméricos com o objetivo de melhorar a processabilidade bem como as propriedades macroestruturais, mecânicas, térmicas, sensoriais e de proteção (ZUBELDÍA; ANSORENA; MARCOVICH, 2015). Atualmente, os plastificantes mais utilizados na produção de filmes são os polióis, tais como, o glicerol e o sorbitol, devido a sua compatibilidade com diversos polímeros (LEE et al., 2013).

Diversos estudos são encontrados na literatura acerca de diferentes matérias-primas utilizadas na produção de filmes biodegradáveis, tais como, quitina (LOPEZ et al., 2014), colágeno (DING; ZHANG; LI, 2015), quitosana (BIGUCCI, 2015), proteínas de soro de leite (WEIZMAN et al., 2017), zeína (GAO, 2017), metilcelulose (NORONHA et al., 2014),

soja (SALARBASHI et al., 2013), amido de mandioca (SOUZA et al., 2013), amido de batata (NISA et al., 2015), gelatina (BITENCOURT et al., 2014), quinoa (PAGNO et al., 2015) e pectina (OTONI et al., 2014).

2.7 BLENIDAS

Nos últimos anos a busca por modificações e melhorias das propriedades dos polímeros tem se intensificado notavelmente com o intuito de que estes possam ser utilizados como embalagens para alimentos. Neste contexto cita-se a utilização de blendas poliméricas, que consistem na mistura física de dois ou mais componentes na produção de um terceiro filme sem que haja a necessidade de reação química (SILVA, 2016), apresentando predominantemente interações moleculares secundárias entre as cadeias dos polímeros (UTRACKI, 1989).

A utilização de blendas justifica-se em decorrência da potencialidade tecnológica desta técnica, na qual tem como principais funções a melhoria das propriedades dos filmes, melhorias na estabilidade dimensional, possibilidade de reaproveitamento de resíduos e redução de custos (BIZI, 2007). Em geral, filmes produzidos de um único polímero podem apresentar carências nas propriedades tecnológicas como baixa resistência à tração e propriedades de barreira que limitam a aplicação destes como embalagens. A combinação de diferentes polímeros na produção de blendas pode ser considerada uma técnica eficaz no melhoramento das propriedades dos filmes. No desenvolvimento e caracterização de blendas a partir de colágeno e hidroxipropilmetilcelulose, os autores observaram que o filme oriundo da mistura dos polímeros exibiu estrutura mais homogênea e compacta, com resistência à tração, alongação e hidrofobicidade superiores quando comparadas com o filme de colágeno (DING; ZHANG; LI, 2015).

Em estudos referentes a produção de blendas utilizando metilcelulose (MC) e pectina (PEC), observou-se que formulações com proporção (90:10) na produção de filmes apresentaram aumento de 11,55% na resistência à tração, 4% na capacidade de alongação e redução de 4,1% da permeabilidade ao vapor de água (SAHA et al., 2016).

Nos últimos anos, diversos estudos vem demonstrando a utilização de filmes compostos por mais de um polímero como as blendas de gelatina e hidroxipropilmetilcelulose (TEDESCO; MONACO-LOURENÇO; CARVALHO, 2016), amido de arroz e proteínas de peixe (ROMANI; PRENTICE-HERNÁNDEZ; MARTINS, 2017), ágar e farinha de banana

(ORSUWAN et al., 2016) e colágeno, quitosana e ácido hialurônico (MICHALSKA-SIONKOWSKA et al., 2018).

2.8 EMBALAGENS INTELIGENTES

Embalagem inteligente pode ser definida como um sistema de embalagem que é capaz de realizar funções de detecção, sensoriamento remoto, gravação, rastreamento, comunicação e aplicação lógica, afim de promover uma comunicação mais efetiva e direta com o consumidor, mostrando informações sobre a qualidade do produto, elevando assim, a segurança e a conveniência (UL, 2005).

Nos últimos anos, estudos têm demonstrando resultados positivos na utilização de indicadores colorimétricos, verificando parâmetros que podem ser relacionados com a deterioração de alimentos. A Tabela 6 apresenta estudos utilizando indicadores na manutenção da qualidade de alimentos.

Tabela 6 - Estudos com embalagens inteligentes

Indicador	Estudos	Fonte
Tempo/Temperatura	Desenvolvimento de indicador de temperatura enzimático para a validação em produtos cárneos	Brizio e Prentice (2015)
pH	Embalagem biodegradável ativa e inteligente à base de amido e extratos naturais	Jaramillo et al. (2017)
Dióxido de carbono	Sensores de dióxido de carbono para aplicações em embalagens de alimentos.	Puligundla, Jung e Ko (2012)
Bases nitrogenadas voláteis	Filme Indicador colorimétrico para a detecção de compostos nitrogenados associados à deterioração de pescado.	Wells, Yusufu e Mills (2019)

O setor de alimentos pode ser considerado um nicho promissor na aplicação desta tecnologia, visto os inúmeros processos degradativos e parâmetros de conservação de alimentos que necessitam ser monitorados como pH, frescor, temperatura, umidade, carga microbiana, presença de gases, liberação de compostos, entre outros (BRIZIO; 2014).

2.9 EMBALAGENS ATIVAS

As embalagens ativas são consideradas como um conceito inovador, que pode ser definido como uma forma de interação entre embalagem, produto e o ambiente a fim de possibilitar o prolongamento da vida útil, mantendo as propriedades sensoriais e gerando maior segurança e qualidade aos produtos (FANG et al., 2017). Estas embalagens são segmentadas em dois tipos de sistemas, os absorvedores e os emissores. Os absorvedores têm como função a absorção de compostos indesejáveis como umidade, etileno, oxigênio e gás carbônico, e os emissores possuem compostos ativos (antimicrobianos e antioxidantes) incorporados ao material da embalagem ou em adesivos/sachês, na qual promove liberação gradativa e controlada destes agentes conservantes ao longo do tempo (REALINI; MARCOS, 2014).

Nos últimos anos a busca pela adição de funcionalidades em embalagens biodegradáveis tem se intensificado, utilizando materiais com propriedades ativas adicionados de compostos antioxidantes como óleo essencial de orégano (ROMANI; PRENTICE-HERNÁNDEZ; MARTINS, 2017), extrato de cúrcuma (BITENCOURT et al., 2014), extrato de chá verde (SIRIPATRAWAN; NOIPHA, 2012), óleo essencial de laranja (KAVAS; KAVAS, 2016), microalgas (CARISSIMI; FLÔRES; RECH, 2018), entre outras.

2.10 JAMBOLÃO (*syzygium cumini*)

Pertencente à família *Myrtaceae*, o jambolão *Syzygium cumini* (L.) é uma árvore oriunda da Índia e países asiáticos, tais como Filipinas, Tailândia e Malásia, sendo introduzida, com o passar dos anos em muitos países da América Latina e do continente Africano devido a facilidade de adaptação ao clima tropical e subtropical (SABINO; BRITO; JUNIOR, 2018).

Os frutos são encontrados em cachos agrupados de quatro a vinte unidades, e não apresentam amadurecimento simultâneo, quando em seu estado avançado de maturação que

demora cerca de dois meses, o fruto caracteriza-se com forma elipsóide, podendo medir até 2 polegadas de comprimento, apresentando coloração roxa escuro (BALIGA et al., 2011).

A composição dos frutos pode variar de acordo com o estágio de maturação, em geral, estes apresentam a composição química média demonstrada na Tabela 7.

Tabela 7- Composição química de jambolão

Composição	Conteúdo (%)
Água	77,1
Carboidratos	16,6
Proteínas	1,4
Lipídios	0,6
Fibras	0,6
Vitaminas e minerais	3,7

Fonte: Sabino; Brito; Junior (2018)

Além de propriedades nutricionais, este fruto apresenta propriedades ativas oriundas das antocianinas presentes na casca, apresentando alta capacidade antioxidante (VEIGAS; NARAYAN; LAXMAN, 2007), e propriedades colorimétricas com possibilidade de mudança de coloração em uma ampla faixa de pH (POURJAVAHHER et al., 2017). Estudos avaliando a concentração de antocianinas de diferentes frutos, demonstrou que o jambolão apresenta um alto teor deste pigmento 93,3mg/100g de fruta fresca, quando comparado com outros cultivares como jabuticaba 58,1mg/100g, acerola 18,9mg/100g e caju 9,5mg/100g (RUFINO et al., 2010). A coloração das antocianinas pode ser influenciada pela substituição dos grupos hidroxila e metoxila na molécula, na qual a elevação no número de grupos hidroxila tendem a tornar a coloração azulada e o aumento no número de grupos metoxilas elevam a intensidade de tons de vermelho (DELGADO; JIMENEZ; LOPEZ, 2010).

Embora o jambolão apresente nutrientes e compostos ativos, o seu uso no Brasil ainda se resume ao consumo *in natura*, não havendo evidências de aplicação industrial deste cultivar (SABINO; BRITO; JUNIOR, 2018).

CAPÍTULO III

ARTIGO I:

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES, BLENDS E PROTÓTIPOS DE EMBALAGENS
BIODEGRADÁVEIS UTILIZANDO COLÁGENO, METILCELULOSE E PROTEÍNAS DE
SORO DE LEITE**

RESUMO

Nas últimas décadas vêm sendo observado um aumento da produção de embalagens oriundas de materiais sintéticos, principalmente produzidos de fontes não renováveis como o petróleo. Paralelamente a isto o uso indiscriminado e as dificuldades nos processos de reciclagem destas embalagens impulsionam o aparecimento de diversos problemas ambientais. O uso de polímeros sustentáveis e o melhoramento destes tem sido cada vez mais explorado afim de que suas propriedades sejam competitivas com polímeros sintéticos e assim possam substituir estes materiais nocivos ao meio ambiente. O presente estudo teve como objetivo a produção e caracterização de filmes e blendas produzidos a partir de colágeno (COL), proteínas de soro de leite (PSL) e metilcelulose (MC). Os filmes e as blendas foram produzidos através do método de *casting* e caracterizados em relação a espessura, propriedades físicas, óticas, mecânicas, térmicas, morfológicas e de barreiras. Os filmes também tiveram a sua biodegradabilidade avaliada em solo e água do mar, e alguns protótipos de embalagens foram produzidos de acordo com as propriedades inerentes de cada exemplar. Observou-se que os filmes e blendas apresentaram características distintas, e que em geral filmes de metilcelulose apresentaram maior resistência à tração (15,78 MPa) e solubilidade (100%), o que possibilita a utilização destes na produção de sachês solúveis. As blendas PSL:MC se adequaram a produção de embalagens flexíveis, tendo em vista as boas propriedades mecânicas de resistência à tração (8,21 MPa) e de barreira a vapor de água (0,46 g.mm/h.m².kPa). A utilização de metilcelulose nas blendas possibilitou o melhoramento das propriedades morfológicas, mecânicas e da permeabilidade ao vapor de água. A blenda COL:PSL apresentou melhores parâmetros de resistência à tração, capacidade de alongação e barreira ao vapor de água quando comparados a filmes PSL. Todos os filmes e blendas foram avaliados quanto a biodegradabilidade, estes apresentaram rápida degradação no solo (15 dias) e na água do mar (5 dias). Descrevendo assim possibilidade de utilização dos filmes e blendas obtidas como material para produção de embalagens biodegradáveis.

Palavras-chave: Biodegradável. Embalagem. Hidrocolóide. Proteínas. Sustentabilidade.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o setor de embalagens de alimentos vem crescendo rapidamente para atender às necessidades da população, visto que nas últimas décadas têm sido observado um intenso processo de urbanização e crescimento populacional. Neste contexto, grande parte das embalagens sintéticas produzidas utiliza materiais-primas não renováveis, com o plástico de origem fóssil (ABRE, 2019).

O uso de materiais plásticos, bem como o descarte inadequado ao longo dos anos, tem causado um enorme desequilíbrio ambiental pelo acúmulo de resíduos na natureza (AVIO; GORBI; REGOLI, 2017).

Com o objetivo de reduzir tais efeitos nocivos, pesquisadores vêm buscando maneiras de reduzir o uso de embalagens sintéticas, sendo uma dessas formas a produção de embalagens biodegradáveis utilizando filmes de materiais renováveis como os polissacarídeos (CAETANO et al., 2018; CARISSIMI; FLÔRES; RECH, 2018; NISA et al., 2015) e proteínas (DANG; SHAN; CHEN, 2018).

Na produção de filmes biodegradáveis em escala laboratorial, o método de *casting* é o mais utilizado. Este se baseia na mistura de polímero, plastificante e solvente em parâmetros específicos de solubilidade levando em consideração pH, temperatura e agitação com posterior disposição da solução filmogênica em superfícies planas e inertes, seguido de secagem sob condições controladas para a evaporação do solvente e formação de filme (ROMANI; PRENTICE-HERNÁNDEZ; MARTINS, 2017).

Nesse contexto, pesquisas utilizando subprodutos e resíduos alimentares na produção de filmes biodegradáveis vêm apresentando resultados positivos com a aplicação de colágeno (DING; ZHANG; LI, 2015), proteínas de soro de leite (GALUS; KADZIŃSKA, 2016) e metilcelulose (SAHA et al., 2016), sendo estes possivelmente utilizados na produção de embalagens futuramente. Em geral, quando comparados a polímeros sintéticos, os polímeros biodegradáveis produzidos a partir de materiais renováveis apresentam algumas desvantagens que limitam seu uso na produção de embalagens, tais como, propriedades de barreira, mecânicas, térmicas, e resistência à água inferiores. Assim, novas estratégias para melhorar essas propriedades desses polímeros são necessárias para que os materiais biodegradáveis se tornem competitivos e substituam os polímeros sintéticos (SAHA et al., 2016). Neste contexto, vários pesquisadores estão buscando promover por diferentes técnicas melhorias nas propriedades tecnológicas de polímeros biodegradáveis, como por exemplo pela adição de compostos ativos (ROMANI; PRENTICE-HERNÁNDEZ; MARTINS, 2017), *crosslinking*

(WU et al., 2018), multicamadas (NOGUEIRA; MARTINS, 2018), utilização de plasma a frio (ROMANI et al., 2019), radiação UV (STYLIANOU; YOVA; ALEXANDRATOU, 2014) e blendas poliméricas (MENDES et al., 2017; MICHALSKA-SIONKOWSKA et al., 2018; SUN; XIONG, 2014).

A produção de blendas poliméricas, caracteriza-se como uma técnica eficaz no melhoramento das propriedades de filmes, esta consiste na mistura de soluções formadoras de filmes de diferentes materiais biodegradáveis para permitir a complementaridade das propriedades inerentes de cada polímero utilizado, gerando assim um novo material com melhores propriedades (MENDES et al., 2017; NUR HAZIRAH; ISA; SARBON, 2016). O objetivo deste trabalho foi produzir filmes e blendas biodegradáveis utilizando colágeno, soro de leite e metilcelulose, e avaliar as propriedades químicas, físicas, térmicas, ópticas, morfológicas e de barreira. A biodegradabilidade dos filmes também foi avaliada e alguns protótipos de embalagens foram produzidos com os filmes que apresentaram as melhores propriedades.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL

As matérias-primas utilizadas para a produção dos filmes foram: Proteínas de colágeno em pó (JBS) contendo 96% proteínas, proteínas de soro de leite em pó (Zona cerealista) contendo 80% proteínas e metilcelulose em pó (Colorcon) contendo 99% de pureza. Os reagentes utilizados foram todos de qualidade padrão (PA) e o trabalho experimental foi desenvolvido no Laboratório de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande (FURG).

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Testes preliminares

Foram realizados testes para a produção dos filmes das diferentes matérias-primas, variando a concentração do polímero e a quantidade de solução filmogênica vertida nas placas de petri com 9 cm de diâmetro, sendo estas apresentadas na Tabela 1.

Para a produção de blendas foi testada a proporção (50:50) para as diferentes combinações de soluções filmogênicas: Colágeno: metilcelulose, Colágeno: proteínas de soro de leite, Proteínas de soro de leite: Metilcelulose.

Para as blendas de soro de leite:Metilcelulose foram realizados testes em diversas proporções até que se conseguisse formar o filme, sendo estas (10:90), (25:75), (50:50), (75:25), (90:10).

Tabela 1- Condições utilizadas nos testes preliminares na produção dos filmes

Filmes	pH	Concentração das MP	Quantidade de solução na placa de 9 cm
		(%)	(g)
COL	3	5 e 7	5, 10, 15, 20, 25
PSL	9	5 e 7	5, 10, 15, 20, 25
MC	7	1, 2 e 3	5, 10, 15, 20, 25

COL: Filmes de colágeno, PSL: Filmes de proteína de soro de leite, MC: Filmes de metilcelulose, MP: Matérias primas.

2.2.2 Produção dos filmes individuais

Os filmes de colágeno foram elaborados pelo método de *casting*, de acordo com a metodologia descrita por Wolf (2007) com modificações. Foi utilizando banho termostático (BROOKFIELD, TC-102, EUA) e agitador mecânico (FISATOM, 712, Brasil) na etapa de solubilização. Os filmes de colágeno (COL) foram produzidos utilizando 7% (m/v) de proteínas de colágeno e glicerol na proporção de 1: 3 (glicerol:colágeno). O polímero foi disperso em água e solubilizado a 1000 rpm juntamente com o plastificante durante 30 min a 25°C, na sequência o pH foi ajustado para 3 e homogenizado por mais 30 min a 80 °C mantendo-se a agitação.

Os filmes de soro de leite (PSL) foram produzidos utilizando 5% (m /v) de proteína de soro e glicerol na proporção de 1:3 (proteína: glicerol). Em um primeiro momento o polímero foi disperso em água e homogeneizado a 1000rpm, 25°C por 30 min, na sequência o pH foi ajustado para 9 e a temperatura elevada até 80°C e homogeneizado por mais 30 min.

A obtenção do filme de metilcelulose foi realizada através da metodologia descrita por Klangmuang e Sothornvit (2016) com adaptações, na qual ocorreu através da formação da solução filmogênica na concentração de 1% (m/v), com adição de glicerol em uma proporção 1:10 (glicerol:metilcelulose). Em um primeiro momento foi realizada a homogeneização a

25°C durante 30 min. Na sequência a temperatura foi elevada até 50°C e a agitação mantida por mais 30 min.

Todas as formulações foram vertidas em placas de petri de 9 cm de diâmetro e logo após foram secas a 40 °C por 12h em estufa de circulação forçada de ar (QUIMIS, 314D, Brasil) e posteriormente armazenadas em dessecadores por 24 h sob atmosfera de 50% UR utilizando brometo de sódio.

2.2.3 Elaboração das blendas

As blendas foram produzidas utilizando o método de *casting*, homogenizando as soluções filmogênicas dos diferentes filmes na proporção (50:50) de colágeno: proteínas do soro de leite (COL:PSL) e colágeno:metilcelulose (COL:MC). Para a produção da blenda metilcelulose:proteína de soro de leite (PSL:MC) foram testadas as proporções (10:90), (25:75), (50:50), (75:25) e (90:10)

As soluções filmogênicas foram homogeneizadas a 1000 rpm durante 15 min e na sequência vertidas em placas de petri de 9 cm de diâmetro e secas a 40 °C por 12 h em estufa de circulação forçada de ar (QUIMIS, 314D, Brasil), posteriormente foram armazenadas por 24 h sob atmosfera de 50% UR utilizando brometo de sódio.

2.2.4 Caracterização dos filmes

2.2.4.1 Avaliação subjetiva

A avaliação subjetiva dos filmes, foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Gontard (1991), verificando-se as características dos filmes como: continuidade (ausência de rupturas ou fraturas após a secagem), homogeneidade (ausência de partículas insolúveis ou bolhas visíveis ao olho nu, ou zonas de opacidade e coloração desuniforme) e manuseabilidade (possibilidade de ser manuseado sem riscos de ruptura).

2.2.4.2 Espessura

A espessura (mm) dos filmes foi mensurada através de um micrômetro digital, sendo coletados dez pontos distribuídos na superfície do filme.

2.2.4.3 Solubilidade em água

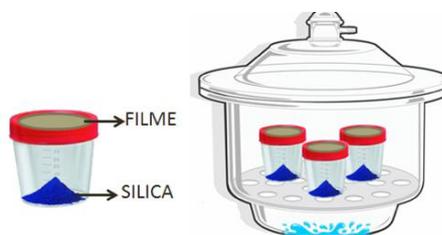
Os filmes foram submetidos à análise de solubilidade em água realizada de acordo com o método proposto por Gontard et al. (1994). Os filmes foram cortados em quadrados de 1 cm^2 e levados à estufa (DELEO, A15E, Brasil) a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h para determinação da matéria seca inicial. Após, a amostra seca foi imersa em 50 mL de água destilada e este sistema foi mantido sob as condições de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 175 rpm por 24 h. Então a amostra foi removida e seca a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ para determinação da matéria seca novamente. Para o cálculo dos valores de solubilidade S (%) foi utilizada a Equação 1. Onde m_i corresponde a massa seca inicial e m_f corresponde a massa seca final (g).

$$S = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100 \quad (1)$$

2.2.4.4 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes foi determinada gravimetricamente segundo o método E96-00 da ASTM (ASTM, 2000), que consiste na pesagem de uma cápsula fechada, contendo o filme na superfície superior e a substância dessecante (sílica) no interior. A cápsula foi colocada em ambiente com umidade controlada, utilizando NaBr para manter o ambiente externo a 75% de umidade relativa, como demonstrado na Figura 1.

Figura 1- Sistema de análise de permeabilidade ao vapor de água



A célula de permeação contendo o filme foi pesada a cada 24 h por 7 dias. Para o cálculo dos valores foi utilizada a Equação 2. Onde, M : ganho de massa da sílica (g), E : espessura do filme (mm), A : área de permeação (m^2), t : tempo (dias), ΔP : diferença de pressão de vapor (kPa).

$$PVA = \frac{M.E}{A.t. \Delta P} \quad (2)$$

2.2.4.5 Intumescimento dos filmes

Os filmes (1 cm²) foram submetidos à secagem (105°C/24 h). Após as amostras foram imersas em recipientes contendo 50 mL de água destilada por 2 min a 22 °C, após este período as amostras intumescidas foram retiradas, e cuidadosamente a água da superfície das mesmas foi retirada com o auxílio de papel absorvente, sendo a massa do filme intumescido medida gravimetricamente (GALUS; KADZIŃSKA, 2016).

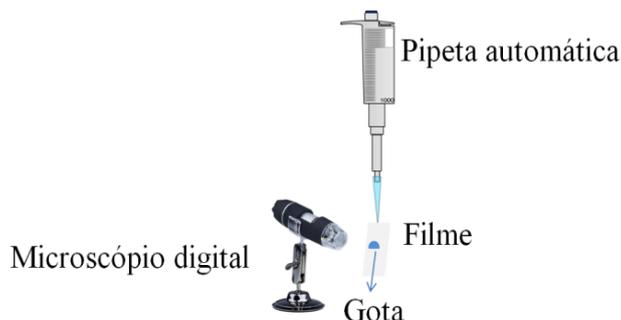
A quantificação do índice de intumescimento (Ii%) foi calculado através da Equação 3. Sendo: mf = massa final do filme hidratado; mi = massa inicial do filme seco.

$$Ii\% = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100 \quad (3)$$

2.2.4.6 Ângulo de contato

A fim de determinar a hidrofiliicidade da superfície dos filmes, o ângulo de contato foi avaliado com a utilização de um goniômetro de produção própria do autor do presente estudo, utilizando um microscópio digital com aproximação de 1000x e pipeta automática. Foram dispostas gotas (10 µL) na superfície do filme e estas registradas macroscopicamente no sentido transversal. As avaliações foram realizadas em quintuplicada utilizando o software imagej (DING; ZHANG; LI, 2015). Como demonstrado na Figura 2.

Figura 2- Esquema de análise de ângulo de contato dos filmes



2.2.4.7 Propriedades ópticas

Os parâmetros de cor e opacidade dos filmes foram determinados utilizando colorímetro (Minolta, CR-400, Osaka, Japan), através do sistema CIEL*a*b. analisando parâmetros: L (luminosidade), a* (verde e vermelho) e b* (azul e amarelo). A cor dos filmes foi expressa como diferença total de cor (ΔE^*) (CIE, 1986). O qual é calculado conforme Equação 4.

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L)^2 + (a^* - a)^2 + (b^* - b)^2} \quad (4)$$

A transparência dos filmes foi avaliada utilizando um espectrofotômetro UV-visível (KASUAKI, IL592). Recortes de filmes foram acoplados internamente à uma cubeta, a leitura foi realizada em triplicata a 600nm. A transparência foi calculada através da Equação 5. Sendo T: valores de transmitância a 600nm, d: espessura do filme (mm).

$$\text{Transparência \%} = \frac{-\log T}{d} \quad (5)$$

2.2.4.8 Propriedades mecânicas

Através da metodologia ASTM D882- 02 (ASTM, 2002) as propriedades mecânicas de resistência à tração (MPa) e capacidade de alongação (%) foram avaliadas. As amostras foram cortadas em tiras de 85 mm de comprimento e 25 mm de largura e acopladas verticalmente a um sistema de garras no texturômetro (TA.XTplus, Stable Micro Systems, Inglaterra). Considerou-se os seguintes parâmetros de distância inicial e a velocidade do probe de 50 mm e 2 mm/s, respectivamente.

Para determinação dos valores de resistência à tração (MPa) foi utilizada a Equação 6, onde F faz menção a força no momento da ruptura do filme (N) e A a área da secção transversal do filme (m²).

$$RT = \frac{F}{A} \quad (6)$$

A capacidade de alongação até a ruptura (E) foi determinado pela Equação 7, em que df (mm) corresponde a distância final de alongamento do filme, e di (mm) é a distância inicial entre as garras (50 mm).

$$AR = \frac{df}{di} \times 100 \quad (7)$$

2.2.4.9 Propriedades térmicas

Para a avaliação da perda de massa frente a variação de temperatura foi utilizado uma balança de um medidor termoanalítico (SHIMADZU, DTG-60, Japão). Os parâmetros utilizados foram atmosfera estática de ar com vazão constante de 20 mL.min⁻¹, velocidade de varredura de 10 °C.min⁻¹ e faixa de temperatura percorrida de 23 até 400 °C, utilizando cerca de 30mg de amostra.

A análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC) foi realizada com a utilização de um calorímetro diferencial de varredura (SHIMADZU, TA-60WS, Quioto, Japão). Na qual cerca de 30 mg de amostra foram pesados em cápsulas de alumínio que posteriormente foram hermeticamente seladas. A taxa de aquecimento empregada foi de 10°C/min, em uma faixa de temperatura de 25° a 300°C.

2.2.4.10 Propriedades morfológicas

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes foi realizada na Universidade Federal do Rio Grande, mais especificamente no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-SUL), utilizando um microscópio eletrônico de varredura (JSM 6060, JEOL, Japão), operando a 10 kV. As amostras foram fragmentadas por imersão em nitrogênio líquido e acopladas sobre *stubs* de alumínio e revestidas de camada de ouro antes de obtenção das imagens.

A análise de cristalinidade por difração de raio X (DRX) foi realizada na Universidade Federal do Rio Grande no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-SUL). Para a obtenção dos diagramas foi utilizado um difratômetro (BRUKER, D8 Advance, Estados Unidos). As amostras de filmes foram fragmentadas em pedaços retangulares (3 x 2 cm), acopladas em suporte de vidro, levando em consideração os parâmetros operacionais de 40

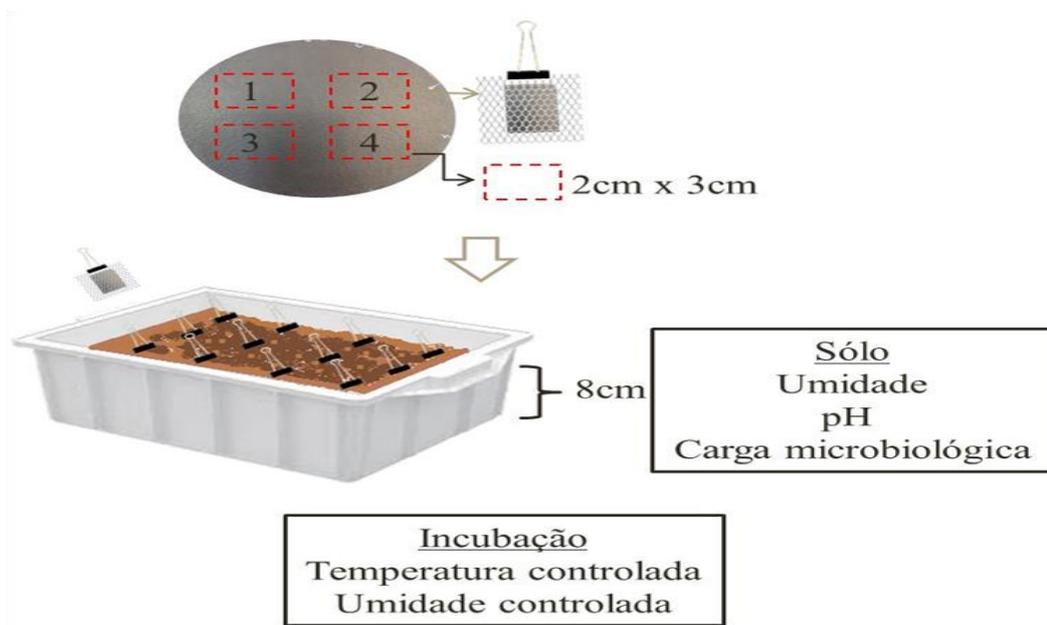
kV de voltagem, 40 mA de corrente, com utilização de tubo de cobre (Cu) e comprimento de onda $1,5418\text{\AA}(\lambda)$.

2.2.4.11 Análise de biodegradabilidade em solo e água do mar

A avaliação da biodegradabilidade dos filmes em solo foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Jaramillo et al. (2017), com algumas modificações. O solo foi coletado na Cidade de Rio Grande – RS, Brasil e foi colocado em bandejas de polietileno ($25 \times 40 \times 13$ cm) até uma altura de 10 cm. Os filmes foram recortados (2 cm x 3 cm) e acoplados em uma tela de suporte, este sistema (tela + amostra + tela) foi enterrado por completo no sentido vertical na bandeja que continha o solo. As bandejas foram mantidas em local com temperatura $22 \pm 0,5^\circ\text{C}$, umidade relativa $67 \pm 6\%$ e umidade do solo $32 \pm 2\%$ e monitoradas, a cada dois dias foi borrifada água na superfície do solo a fim de manter a umidade do mesmo.

As avaliações foram realizadas a cada 5 dias, na qual as amostras foram retiradas do solo e macroscopicamente registradas por fotografia, avaliando visualmente a redução de área dos filmes de acordo com o tempo de exposição ao solo, até que os mesmos fossem completamente degradados. A Figura 3 apresenta a ilustração do método de avaliação da biodegradabilidade.

Figura 3- Avaliação da biodegradabilidade



Afim de avaliar a degradação dos filmes em água do mar, os filmes foram cortados em retângulos (2cm x 3cm), acoplados em cartuchos (tela + amostra + tela) e introduzidos em recipientes contendo 50 mL de água marinha coletada a 25 m da costa na praia do Cassino situada na cidade de Rio Grande - RS – Brasil. Os filmes foram avaliados diariamente até que os cartuchos de telas estivessem vazios.

A umidade do solo foi avaliada a cada 5 dias de acordo com a metodologia AOAC (2000). Além disso, também foram realizadas análises microbiológicas com contagem total de fungos e bactérias mesófilas (SILVA; JUNQUEIRA; SILVEIRA, 1997).

A água do mar foi avaliada quanto ao pH usando pHmetro de bancada (QUIMIS. Q400AS, Brasil), e a salinidade usando um refratômetro digital (ATAGO, H510254, Japão).

2.2.4.12 Produção de protótipos de embalagens biodegradáveis e solúveis

Para a produção dos protótipos de embalagens, foram realizados testes prévios de tempo e temperatura de selagem a quente. Os filmes foram selados a quente utilizando uma Seladora (TEC MAC, AP450, Brasil). Os sachês foram produzidos utilizando filmes de metilcelulose, que foram testados quanto a capacidade de conter os alimentos (açúcar, sal, óleo de soja, *whey protein*, café solúvel) e aplicação como embalagens solúveis pela imersão em água em temperatura de 60°C e 23°C por 30 s.

Os protótipos produzidos a partir da blenda de soro de leite:metilcelulose foram testados quanto ao armazenamento de óleo de soja, e filmes de proteína de soro de leite quanto a produção de cápsulas de café para máquina.

Os protótipos com os produtos foram expostos ao ambiente em temperatura de 22,3±5,5 °C e 74±11,5% UR, durante 2 meses após a produção e avaliados visualmente quanto a integridade, levando em consideração a presença de furos e quando a preservação da solda térmica.

2.2.4.13 Análise estatística

As avaliações foram realizadas em triplicatas e os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA), sendo que as médias foram comparadas pelo teste de Tukey a nível de 5% de significância.

3.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

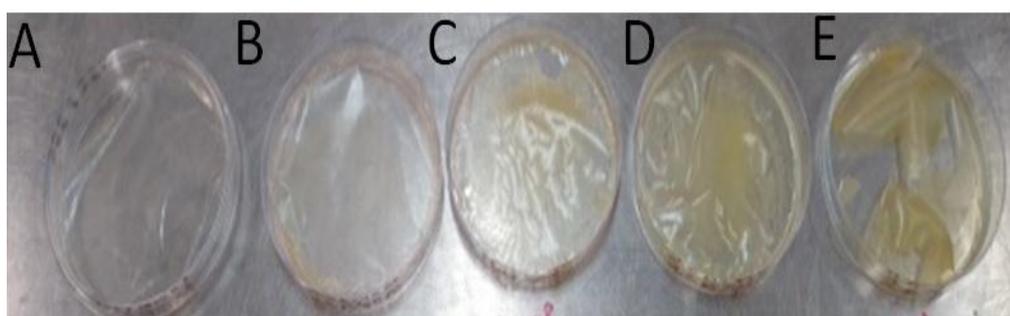
3.1 TESTES PRELIMINARES

Através dos testes preliminares foram definidas as formulações que melhor se adequavam a produção de filmes, bem como as quantidades de solução filmogênica vertidas nas placas que resultassem em uma superfície visualmente mais homogênea e contínua.

Então, foi definido que as proporções e condições que melhor se adequaram a produção de filmes para estas matérias-primas foram: Colágeno (7%, pH3, 10 g de solução na placa), Proteínas de soro de leite (5%, pH9, 20 g de solução na placa) e Metilcelulose (1%, pH7, 20 g de solução na placa).

Para a produção de blendas foi utilizada a proporção (50:50). As blendas de metilcelulose:proteínas de soro de leite foram inviabilizadas de serem produzidas nesta proporção, uma vez que resultou em filmes quebradiços e descontínuos. Assim foram realizados testes com diferentes proporções desta blenda a fim de encontrar a proporção adequada de produção. A Figura 4 apresenta as diferentes proporções de blendas produzidas com metilcelulose e proteínas de soro de leite.

Figura 4- blendas de metilcelulose:proteínas de soro em diferentes proporções



A: (10:90); B: (25:75); C: (50:50); D: (75:25); E: (90:10).

A partir desta avaliação observou-se que dentre as formulações testadas as que se apresentaram capazes de formar filmes foram (10:90) e (25:75), sendo esta última a escolhida para dar continuidade as avaliações de caracterização juntamente com as demais blendas COL:PSL, COL:MC (50:50) e filmes de COL, PSL E MC.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

3.2.1 Avaliação subjetiva

Afim de avaliar parâmetros subjetivos dos filmes, características como continuidade, homogeneidade e manuseabilidade foram observadas, sendo os resultados apresentados na Tabela 2.

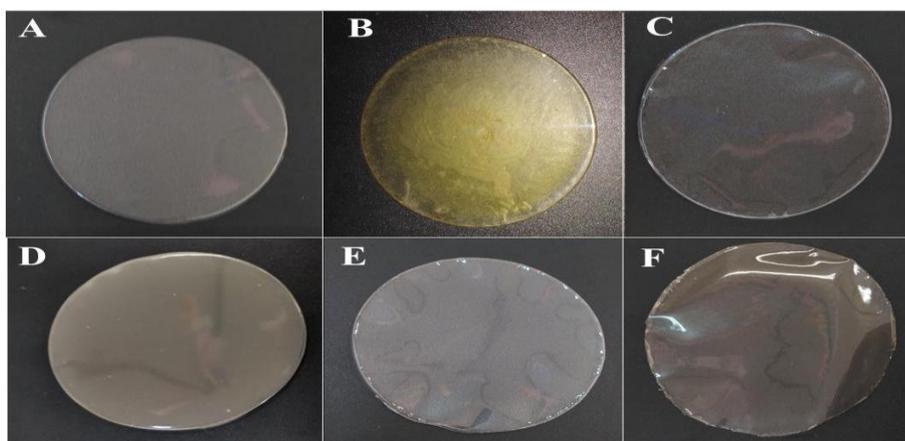
Tabela 2- Avaliação subjetiva dos filmes e blendas

Filmes	C	H	M
COL	xxx	xx	xxx
MC	xxx	xx	xx
PSL	xx	xx	xx
COL:PSL	xxx	xxx	xx
COL:MC	xxx	xx	xxx
PSL:MC	xxx	xx	xx

COL: filme de colágeno; PSL: filme de proteínas de soro de leite; MC: filme de metilcelulose; COL:PSL blenda colágeno:proteína de soro de leite; COL:MC: blenda colágeno:metilcelulose; PSL:MC: blenda proteína de soro de leite:metilcelulose; C: Continuidade; H: Homogeneidade; M: manuseabilidade ; xxx excelente; xx boa; x deficiente.

A Figura 5 apresenta os filmes e blendas produzidos.

Figura 5- Filmes e blendas



A: filme de colágeno; B: filme de proteínas de soro de leite; C: filme de metilcelulose; D: blenda colágeno:proteína de soro de leite; E: blenda colágeno:metilcelulose; F: blenda proteína de soro de leite:metilcelulose.

Todos os filmes apresentaram excelente continuidade, não sendo observados falhas, rachaduras ou furos, com exceção de PSL que apresentou regiões mais frágeis e quebradiças nas extremidades. Em geral, todos filmes apresentaram boas características de homogeneidade e manuseabilidade, os filmes compostos por colágeno demonstraram maior resistência aparentemente visto que não era possível rasgá-los manualmente.

3.2.2 Espessura e propriedades ópticas dos filmes

A Tabela 3 apresenta os valores de espessura, transparência e diferença total de cor (ΔE^*) dos filmes.

Tabela 3 - Espessura e propriedades ópticas dos filmes

Filmes	Espessura (mm)	Transparência (%)	ΔE^*
COL	0,155±0,032 ^b	10,76±0,20 ^e	4,27±0,90 ^d
PSL	0,257±0,048 ^a	4,55±0,11 ^f	18,53±0,27 ^a
MC	0,062±0,011 ^d	30,35±0,02 ^a	0,74±0,06 ^{ef}
COL:PSL	0,129±0,012 ^{bc}	11,46±0,06 ^d	13,76±0,32 ^b
COL:MC	0,103±0,005 ^c	16,36±0,010 ^c	1,95±0,09 ^e
PSL:MC	0,094±0,010 ^{cd}	18,76±0,12 ^b	8,33±0,39 ^c

COL:filme de colágeno ; PSL: filme de proteínas de soro de leite MC: filme de metilcelulose; COL:PSL:blenda colágeno:proteína de soro de leite; COL:MC: blenda colágeno:metilcelulose; PSL:MC: blenda proteína de soro de leite:metilcelulose; ΔE^* : diferença total de cor; Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística ($p < 0,05$).

A avaliação de espessura apresenta um importante parâmetro de caracterização de filmes, uma vez que influencia outras propriedades como ópticas, mecânica, permeabilidade, morfologia e solubilidade. Diferentes espessuras de filmes permitem aplicações específicas relacionadas ao produto que será embalado.

Os filmes e blendas produzidos apresentaram espessura em torno de 0,062 e 0,257mm, respectivamente. Os filmes de metilcelulose apresentaram espessura reduzida quando comparados aos demais, principalmente quando comparados aos filmes de proteína de soro de leite. Esse comportamento ocorre em função da concentração de polímero utilizada para produzir cada filme. O uso de metilcelulose nas blendas promoveu a redução da espessura nas blendas poliméricas quando comparadas aos filmes individuais.

Utilizando proteína de soro contendo 88,5% de proteínas, na produção de filmes e utilizando 8% de proteínas na solução filmogênica, os autores Tonyali et al. (2018) obtiveram filmes com espessuras próximas a 0,084 mm, sendo esta inferior ao do presente estudo.

No desenvolvimento do filme antimicrobiano comestível utilizando proteína de soro, Boyaci, Korel e Ymenicioğlu (2016) obtiveram 0,069 mm de espessura. O uso de metilcelulose em filmes em geral apresenta possibilidade de produção de superfícies com boas propriedades mecânicas embora apresentem superfícies extremamente finas 0.035 mm (TAVERA QUIROZ et al., 2013), 0,048mm (YU et al., 2014), 0,020mm (FEDOROV et al., 2017), 0,010mm (XU et al., 2015).

Os resultados obtidos na avaliação de espessura vão de encontro com a quantidade de sólidos por área de cada filme, onde observou-se que quanto maior a quantidade de sólidos maior foi a espessura, na qual filmes de MC continham 0,0022g de sólidos/cm², filmes de PSL 0,0381 g/cm² e COL 0,0154 g/cm².

A cor dos filmes não é considerada como um fator limitante na aplicação, sendo os parâmetros de cor mais relacionados à aparência e aceitabilidade do consumidor (ROMANI; PRENTICE-HERNÁNDEZ; MARTINS, 2017). A avaliação da cor mostrou que os filmes produzidos com proteína de soro de leite apresentaram maiores valores de diferença total de cor (ΔE^*), o uso dessa matéria-prima também causou um aumento deste parâmetro nas blendas em que foi utilizada, fato este decorrente da cor característica da matéria utilizada, outro fator que pode ter contribuído para essa cor característica são as reações de Maillard causadas pelo aquecimento das proteínas do soro do leite. Os filmes de metilcelulose apresentaram alta transparência e baixos níveis de diferença total de cor (ΔE^*) quando comparado com os demais filmes e blendas, características desejáveis para a produção de embalagens translúcidas que permitem a visibilidade do produto embalado.

3.2.3 Propriedades mecânicas e de barreira

As propriedades mecânicas são extremamente importantes para embalagens, já que é possível sugerir aplicações para cada material dependendo das suas propriedades. Geralmente, valores mais altos de resistência à tração e alongamento são necessários para que esses bioplásticos tenham uma maior aplicabilidade devido à necessidade de proteção dos produtos embalados. Embora os filmes produzidos com metilcelulose tenham apresentado espessura reduzida, estes apresentaram excelente resistência à tração (15,78 MPa) quando comparados

aos demais filmes do presente estudo e até mesmo quando comparado a materiais sintéticos como filmes de polietileno de baixa densidade, por exemplo (DIAS et al., 2013).

Observou-se que os filmes produzidos com proteína de soro de leite apresentaram propriedades mecânicas semelhantes a outros estudos presentes na literatura onde Boyaci, Korel e Yemenicioğlu (2016) observaram valores de resistência à tração em torno de 2,9 MPa. A Tabela 4 apresenta as propriedades mecânicas e de barreiras dos filmes e blendas.

Tabela 4- Propriedades mecânicas e de barreira dos filmes

Films	RT (Mpa)	E (%)	SOL (%)	SI (%)	PVA (g.mm/h.m ² .kPa)
COL	7,63±0,55 ^{bc}	101,42±0,44 ^a	45,8±2,17 ^{bc}	157,5±8,6 ^c	0,99±0,04 ^b
PSL	2,66±0,50 ^d	2,56±0,64 ^d	28,3±2,06 ^d	66,70±5,4 ^d	1,32±0,14 ^a
MC	15,78±1,57 ^a	15,39±0,69 ^c	100±0,00 ^a	Na	0,43±0,01 ^d
COL:PSL	5,65±0,42 ^c	99,58±2,32 ^a	22,9±2,22 ^{de}	74,48±8,8 ^d	0,85±0,02 ^{bc}
COL:MC	7,44±0,97 ^{bc}	55,10±2,38 ^b	49,6±3,65 ^b	310,8±2,4 ^a	0,69±0,03 ^c
PSL:MC	8,21±0,81 ^b	11,24±0,84 ^c	40,6±3,65 ^c	252,4±6,1 ^b	0,46±0,03 ^d

COL: filme de colágeno ;PSL: filme de proteínas de soro de leite MC: filme de metilcelulose; COL:PSL: blenda colágeno:proteína de soro de leite; COL:MC: blenda colágeno:metilcelulose; PSL:MC: blenda proteína de soro de leite:metilcelulose; RT: resistência a tração, E: capacidade de alongação, SOL: solubilidade; SI: intumescimento/ PVA: permeabilidade ao vapor de água; NA: não avaliado; Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística ($p < 0,05$).

Os filmes de MC e a PSL apresentaram baixa capacidade de alongação quando comparados aos filmes de COL, porém quando utilizados juntamente como colágeno nas blendas, esta propriedade foi elevada. Os filme de MC apresentou 15,39% e elevou-se para 55,10% na blenda COL:MC e PSL 2,59% aumentou para 99,58% na blenda COL:PSL. Estudos relatam que a interação entre diferentes polímeros tem a capacidade de modificar propriedades mecânicas em filmes (DING; ZHANG; LI, 2015).

A avaliação da solubilidade e do intumescimento são extremamente importantes para os filmes, pois estes irão descrever informações importantes sobre a integridade da embalagem quando em contato com um alimento de alta umidade ou em contato com a água, e isto determinará as futuras aplicações destes materiais.

Os filmes compostos por MC apresentaram solubilização total instantaneamente, valores superiores para solubilidade em água podem ser explicados por interação mais fraca entre os componentes da rede, na qual o plastificante utilizado pode interagir com a água e

interromper a rede formada por polímero e plastificante através de pontes de hidrogênio reduzindo a coesão da matriz polimérica (PRAKASH MARAN et al., 2013). Neste contexto, os filmes com solubilidade total podem ser adequados para a produção de sachês solúveis.

Filmes de PSL apresentaram baixa solubilidade quando comparados aos demais filmes, apresentando valores em torno de 28,3%, portanto, adequados para embalagens que exigem menor interação com a umidade. O uso de MC ocasionou um aumento na solubilidade das blendas COL:MC e PSL:MC, permitindo o uso desses materiais em embalagens onde a solubilidade moderada é necessária. Assim, observou-se que cada filme apresentou comportamento diferente quanto solubilidade devido ao número de grupos apolares presentes em cada tipo de polímero ou mistura, causando assim menor solubilidade.

O intumescimento apresenta-se como uma importante avaliação em embalagens, quando for armazenar produtos com alta umidade ou estiver em ambiente com alta umidade relativa, pois este parâmetro determina a capacidade de um material em absorver água frente por um tempo predeterminado (GALUS; KADZÍŃSKA, 2016). Nos filmes de MC, não foi possível avaliar o intumescimento, pois estes se solubilizaram totalmente como descrito anteriormente. As blendas que utilizaram a metilcelulose PSL:MC e COL:MC, tiveram seu intumescimento elevado devido à alta capacidade de retenção de água, sendo este comportamento inerente dos hidrocolóides. Por outro lado, os filmes PSL e a blenda COL:PSL apresentaram um reduzido intumescimento quando comparados aos demais filmes, provavelmente devido à desnaturação da proteína e à formação de novas ligações dissulfeto, que reduzem a afinidade com a água (SCHMID et al., 2017).

O filmes de MC e a blenda PSL:MC apresentaram menores valores de PVA, não apresentando diferenças significativas entre si no nível de significancia ($p < 0,05$). Estes apresentam barreiras mais eficientes ao vapor de água quando comparados com os demais filmes, principalmente quando comparados aos filmes PSL ($1,32\text{g}\cdot\text{mm}/\text{h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kPa}$). Este fato pode ser correlacionado com as características observadas na análise das propriedades microestruturais, às quais os filmes MC apresentaram uma estrutura mais densa e compacta, apresentada na Figura 6.

A avaliação da permeabilidade ao vapor de água (PVA) em filmes descreve a capacidade de um determinado polímero fornecer barreiras à passagem de umidade através da superfície. Este parâmetro, juntamente com as propriedades mecânicas, pode ser considerado um dos mais importantes, pois descreve a capacidade de um determinado material para ser usado como embalagem de alimentos. Neste contexto, alguns alimentos sensíveis à umidade

exigem embalagens com eficientes barreiras ao vapor de água, a fim de evitar a deterioração de produtos como açúcar, sal e alimentos solúveis, como café, chá e suco em pó.

3.2.4 Ângulo de contato

O ângulo de contato é considerado uma avaliação direta da hidrofiliicidade e hidrofobicidade dos filmes, que caracterizam a afinidade da superfície do filme com a água. A Tabela 5 apresenta os valores de ângulo de contato dos filmes e blendas.

Tabela 5- Ângulo de contato dos filmes

Filmes	Ângulo de contato °
COL	95,32±0,30 ^C
PSL	24,75±1,28 ^f
MC	104,50±1,29 ^{ab}
COL:PSL	62,38±1,45 ^d
COL:MC	105,31±0,30 ^a
PSL:MC	51,50±0,90 ^e

COL: filme de colágeno; PSL: filme de proteínas de soro de leite MC: filme de metilcelulose; COL:PSL: blenda colágeno:proteína de soro de leite; COL:MC : blenda colágeno:metilcelulose; PSL:MC: blenda proteína de soro de leite:metilcelulose. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística ($p < 0,05$).

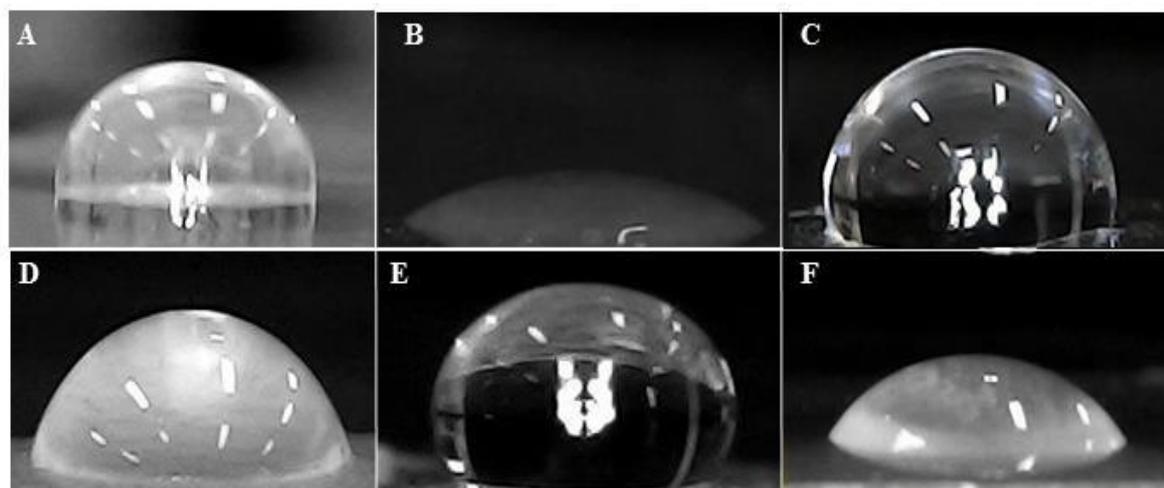
Ângulos de contato ($>90^\circ$) caracterizam a superfície como hidrofóbicas, bem como baixa afinidade com água e ângulos ($<90^\circ$) correspondem a superfícies hidrofílicas caracterizando maior afinidade da superfície do polímero com a água (YUAN; LEE, 2013).

Os filmes de PSL apresentaram baixo ângulo de contato quando comparados aos demais filmes, denotando uma composição hidrofílica, comportamento semelhante ao estudo descrito por Galus e Kadzińska (2016), que obtiveram ângulos de contato em torno de 26° .

Em estudos utilizando colágeno Ding, Zhang e Li (2015) na produção de filmes, os ângulos de contato encontrados foram em torno de 88° , sendo este inferior ao do presente estudo. Filmes produzidos com metilcelulose embora que tenham apresentado rápida e completa solubilização, descreveram maiores ângulos de contato, descrevendo assim características de materiais com superfície hidrofóbica, este fato pode estar relacionado a rugosidade superficial do filme, visto que a avaliação de ângulo de contato é extremamente sensível a variações topográficas (WENZEL, 1936). O uso de metilcelulose na produção das

blendas foi capaz de ocasionar um aumento no ângulo de contato quando utilizado nas formulações, tornando-os mais hidrofóbicos, como observado na blenda COL:MC (Figura 6).

Figura 6 - Ângulo de contato dos filmes



A: filme de colágeno; B: filme de proteínas de soro de leite C: filme de metilcelulose; D: blenda colágeno:proteína de soro de leite; E: blenda colágeno:metilcelulose; F: blenda proteína de soro de leite:metilcelulose.

3.2.5 Propriedades térmicas

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos para as análises térmicas realizadas nos filmes.

Tabela 6- Propriedades térmicas dos filmes obtidas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA)

Filmes	Tg (°C)	Tm (°C)	Perda de massa (%) até Tm (°C)
COL	168,00	176,00	20,1
PSL	109,00	119,00	22,0
MC	163,00	166,00	11,2
COL:PSL	166,51	167,84	13,4
COL:MC	117,89	124,00	17,3
PSL:MC	115,42	140,00	16,8

COL: filme de colágeno; PSL: filme de proteínas de soro de leite; MC: filme de metilcelulose; COL:PSL: blenda colágeno:proteína de soro de leite; COL:MC: blenda colágeno:metilcelulose; PSL:MC: blenda proteína de soro de leite:metilcelulose. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística ($p < 0,05$). Tg: temperatura de transição vítrea; Tm: temperatura de fusão.

As avaliações térmicas são capazes de descrever o comportamento de filmes sob diferentes condições de temperatura e fluxo de calor, relacionando a mobilidade das cadeias poliméricas e a degradação térmica, sendo estes parâmetros essenciais na aplicação de filmes, pois demonstram potencialidades e limitações de cada material para degradação e moldagem a quente.

A Tabela 6 apresenta a perda de massa dos filmes até sua temperatura de fusão (T_m) Observou-se que os filmes de metilcelulose apresentaram maior resistência à temperatura quando comparados aos demais, reduzindo em apenas 11,21% a sua massa. Esse comportamento ocorreu devido à baixa umidade dos filmes, e por possuírem uma estrutura compacta e coesa.

Os filmes produzidos com PSL apresentaram elevada perda de massa até o ponto de fusão (T_m), reduzindo em até 22% a sua massa. O uso de colágeno e metilcelulose foram capazes de promover maior resistência à perda de massa em blendas com proteínas do soro de leite. Na área de embalagens, geralmente a menor perda de massa em exposição a altas temperaturas indica maior resistência térmica, e dessa forma, os polímeros que apresentam esse comportamento são mais adequados para embalagens que possam passar por aquecimento.

Todos os filmes avaliados tiveram uma transição endotérmica acima de 100 °C. O PSL foi o filme que apresentou menores valores nas duas avaliações (T_m e T_g), indicando uma matriz frágil e com ligações fracas entre os componentes, resultando em um filme com menor resistência térmica quando comparado aos demais .

Observou-se que a porção amorfa (T_g) dos filmes COL e MC adquiriu mobilidade em temperaturas mais altas, quando comparados aos demais, que foram 168 °C e 163 °C, respectivamente. O uso desses polímeros em blendas promoveu o aumento deste parâmetro nos filmes compósitos COL:PSL e PSL:MC. Segundo Ding, Zhang e Li (2015) isso pode ser explicado pela formação de pontes de hidrogênio intermoleculares e entrelaçamento entre as moléculas nas misturas poliméricas..

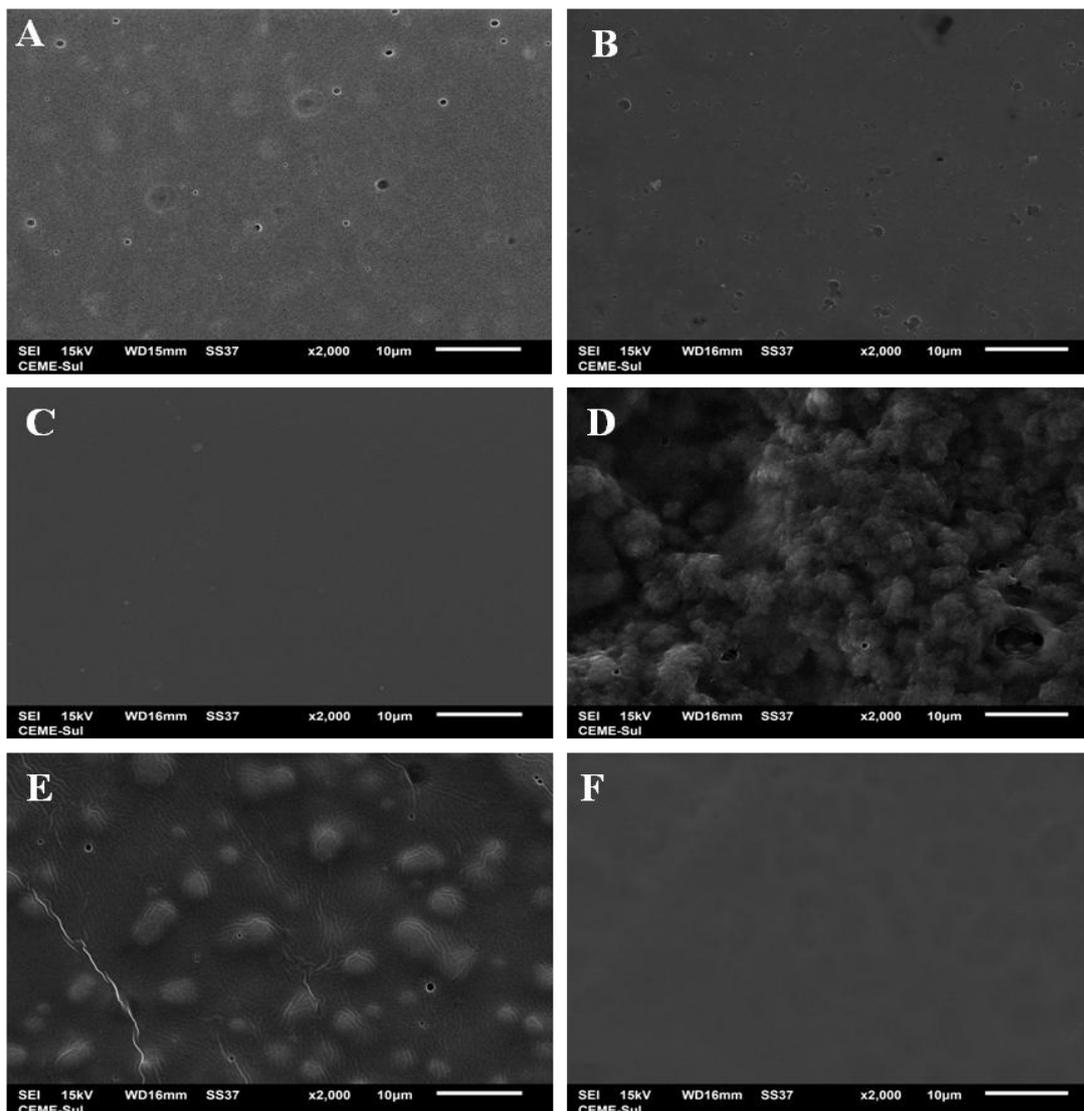
3.2.6 Propriedades microestruturais

A estrutura final de um filme pode depender de vários fatores, como a interação entre os componentes da formulação, bem como a influência dos parâmetros do processo de preparo. O uso da microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a visualização quanto

à homogeneidade da superfície, presença de materiais insolúveis, corpos estranhos, bolhas, rugas e outros (DICK et al., 2015).

A Figura 6 apresenta a microscopia eletrônica de varredura da superfície dos filmes e blendas e a Figura 7 da secção transversal.

Figura 7 - Microscopia eletrônica de varredura dos filmes e blendas.

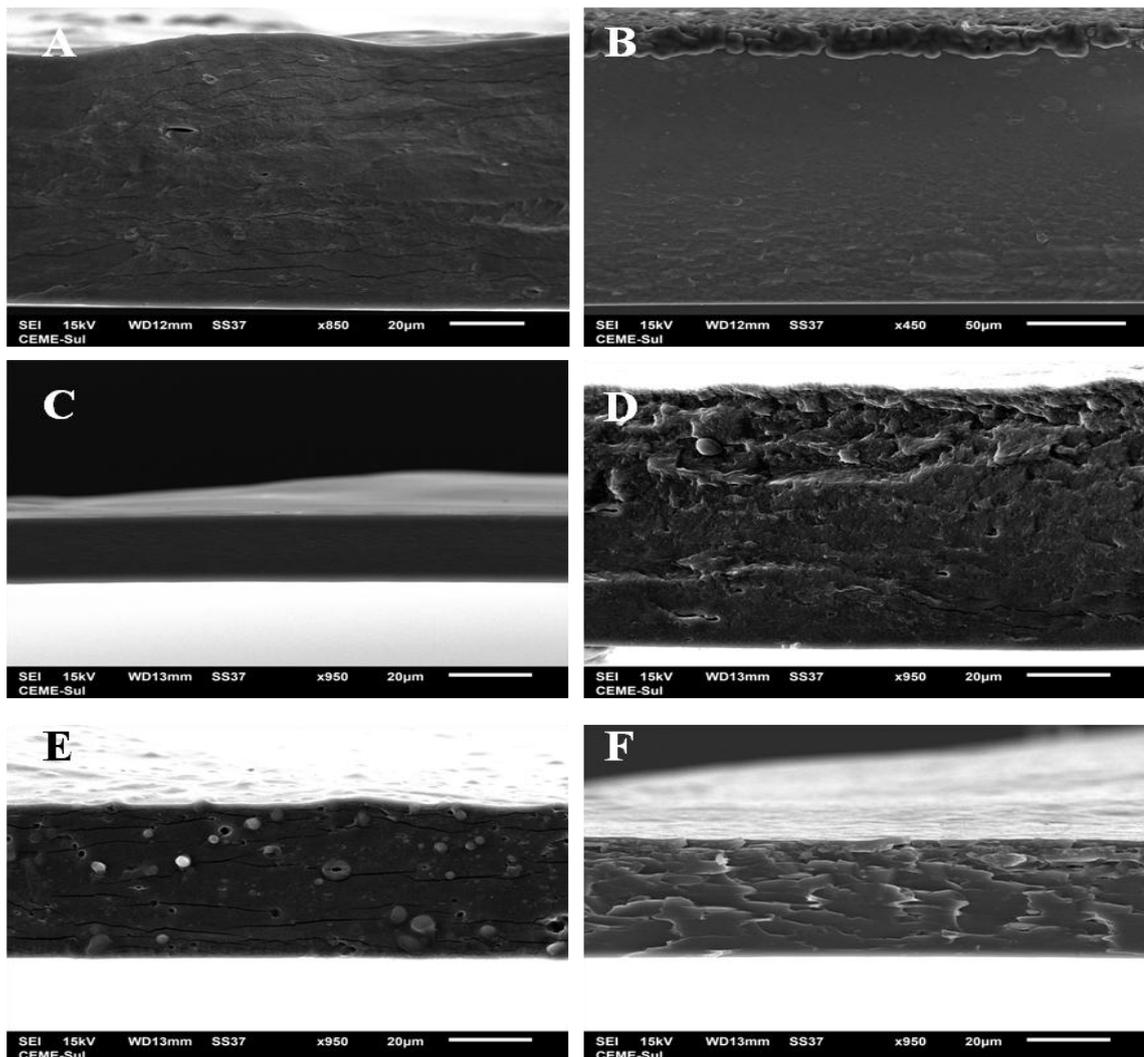


A: filme de colágeno; B: filme de proteínas de soro de leite C: filme de metilcelulose; D: blenda colágeno:proteína de soro de leite; E: blenda colágeno:metilcelulose; F: blenda proteína de soro de leite:metilcelulose.

Observou-se que os filmes MC (Figura 6 C) e a blenda PSL:MC (Figura 6 F) apresentaram uma superfície homogênea sem a presença de bolhas, falhas ou materiais insolúveis, o que indica uma boa interação entre os componentes presentes, e que pode estar relacionado às eficientes barreiras a permeabilidades ao vapor de água (PVA) desses filmes.

Ainda avaliando a superfície, as blendas COL:MC apresentaram superfície com elevações esféricas, que são evidenciadas quando visualizadas na Figura 7 E, demonstrando a presença de micropartículas insolúveis na estrutura da seção transversal do filme. Quando observados através da seção transversal, os filmes PSL têm uma superfície rugosa como uma bicamada visível, inerente do processo de secagem da solução filmogênica na qual apresenta uma camada superficial, essa alta rugosidade superficial explica os baixos valores de ângulo de contato desses filmes, visto que influencia no ângulo de contato.

Figura 8- Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de filmes e blendas.



A: filme de colágeno; B: filme de proteínas de soro de leite C: filme de metilcelulose; D: blenda colágeno: proteína de soro de leite; E: blenda colágeno:metilcelulose; F: blenda proteína de soro de leite:metilcelulose.

3.2.7 Cristalinidade por difração de raios X (DRX)

Através da análise de difração de raios X é possível verificar características microestruturais como a formação de estruturas cristalinas no polímero, auxiliando na caracterização morfológica e tecnológica dos filmes. A Tabela 7 apresenta os valores de cristalinidade dos filmes.

Tabela 7- Cristalinidade dos filmes

Filmes	% Cristalinidade
COL	51,2
PSL	53,3
MC	49,5
COL:PSL	51,9
COL:MC	51,7
PSL:MC	44,5

CR: percentual de cristalinidade, COL:filme de colágeno ; PSL: filme de proteínas de soro de leite
MC:filme de metilcelulose; COL:PSL: blenda colágeno:proteína de soro de leite; COL:MC: blenda colágeno:metilcelulose; PSL:MC: blenda proteína de soro de leite:metilcelulose.

Em geral, os filmes biodegradáveis possuem porções cristalinas e amorfas e a variação dessas proporções influenciam diretamente nas diferentes propriedades dos materiais, uma vez que filmes com menor percentual de cristalinidade apresentam maior densidade, transparência, resistência à tração e maiores barreiras ao vapor de água (LEE; YAM; PIERGIOVANNI, 2008).

Observou-se que os filmes MC e a blenda PSL:MC apresentaram menor percentual de cristalinidade quando comparados aos demais filmes, e também apresentaram maior resistência à tração e menor permeabilidade ao vapor de água. Por outro lado, foi observado que os filmes PSL apresentaram uma alta porcentagem de cristalinidade, o que explica os valores inferiores das propriedades mecânicas de resistência a tração e capacidade de alongação, confirmando a relação inversa entre esses parâmetros como esperado.

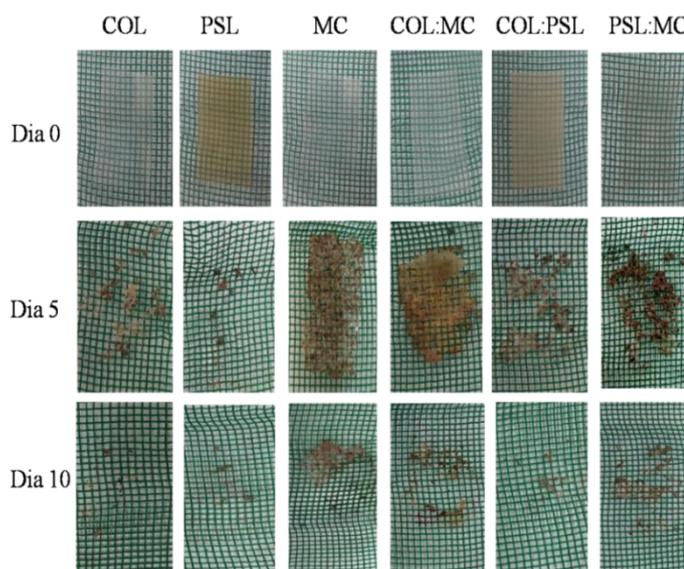
3.2.8 Biodegradabilidade em solo e água do mar

Nos últimos 60 anos têm sido observado um aumento considerável na produção de plásticos sintéticos para uso nos mais diversos ramos, paralelamente a esse crescimento na indústria de materiais, são observados efeitos negativos inerentes ao acúmulo de plástico na

natureza, causando um série de problemas sociais e ambientais (AVIO; GORBI; REGOLI, 2017). Os filmes foram enterrados em solo contendo umidade de $32 \pm 1,33\%$ e contagem total estimada de bactérias mesófilas de 7×10^9 UFC/g de solo e de bolores e leveduras 9×10^5 UFC/g de solo. A caixa contendo o solo foi armazenada a $67 \pm 6,32\%$ UR e $22 \pm 2,64^\circ\text{C}$.

A Figura 9 mostra imagens do ensaio de biodegradabilidade em solo dos filmes produzidos.

Figura 9 – Biodegradabilidade em solo dos diferentes filmes



COL:filme de colágeno; PSL: filme de proteínas de soro de leite MC: filme de metilcelulose; COL:PSL:blenda colágeno:proteína de soro de leite; COL:MC: blenda colágeno:metilcelulose; PSL:MC: blenda proteína de soro de leite:metilcelulose.

Os filmes PSL e COL apresentaram maior velocidade de degradação quando comparados aos demais, pois no 5º dia eles estavam praticamente degradados. A avaliação da redução da superfície dos filmes foi realizada até que todos os filmes estivessem degradados, o que ocorreu em até 15 dias, apresentando rápida degradação neste solo. A determinação da biodegradabilidade no solo é decisiva para a escolha de materiais na produção de embalagens sustentáveis. Nesse sentido, todos os filmes desenvolvidos neste estudo podem ser considerados promissores para serem utilizados como materiais para embalagens biodegradáveis. Os resultados observados vão de encontro com resultados obtidos por Jaramillo et al. (2017) na qual filmes de amido de mandioca adicionados de extrato de erva mate se degradaram por em 12 dias. Em outro estudo avaliando a biodegradabilidade de filmes de gluten foi observado degradação completa em 10 dias (NOGUEIRA; MARTINS, 2018).

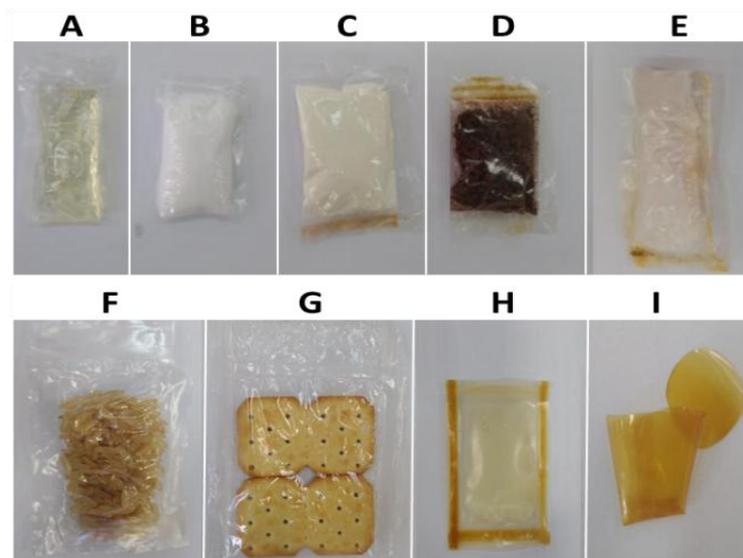
Avaliando a degradação dos filmes em água do mar (30 ppm de salinidade e pH 6,8) observou-se que todas as amostras estavam totalmente degradadas e solubilizadas em 5 dias, apresentando ausência de porções insolúveis.

3.2.9 Possíveis aplicações dos filmes em embalagens biodegradáveis

Nas últimas décadas a busca pela aplicação de filmes biodegradáveis na produção de embalagens primárias tem se intensificado a fim de substituir os materiais sintéticos, Rocha et al. (2018) demonstraram que embalagens biodegradáveis primárias são possíveis de serem produzidas e aplicadas. Por outro lado, a grande maioria dos estudos disponíveis não produz protótipos destas embalagens, limitando-se apenas a fazer a caracterização dos filmes produzidos.

Os filmes MC, PSL e MC:PSL apresentaram boas propriedades tecnológicas que permitiram aplicações desses materiais na produção de protótipos de embalagens biodegradáveis. Utilizando MC, foi produzido um sachê solúvel, visto que este material apresentou alta solubilidade, superfície hidrofóbica, boas propriedades de barreira ao vapor de água e alta resistência mecânica, além da possibilidade de ser selado a quente, sendo possível armazenar diferentes produtos nestas embalagens como óleo de soja, sal, proteína de soro de leite, café em pó, arroz e biscoitos (Figura 10).

Figura 10 - Protótipos de embalagens biodegradáveis



A,B,C,D,E,F,G: Embalagem de metilcelulose contendo (A: óleo de soja, B: sal, C: *whey protein*, D: café, E: suco em pó, F: arroz e biscoito); H: Embalagem de PSL:MC contendo óleo de soja; I: Protótipo de cápsula de café para máquinas.

A fim de avaliar qualitativamente quanto a possível aplicação de alguns protótipos, os sachês elaborados com filmes de MC contendo os diferentes produtos foram imersos em água quente e fria e apresentaram solubilização total em torno de 30s após agitação manual, conferindo a possibilidade de aplicação como sachê solúvel.

As blendas PSL:MC apresentaram superfície hidrofílica e estável ao calor, estes filmes foram testados como embalagens flexíveis de armazenamento de óleo, nos quais se comportaram satisfatoriamente no armazenamento por 2 meses, sem vazamento ou desintegração da embalagem. Em outros protótipos, filmes PSL foram utilizados na produção de cápsulas biodegradáveis para máquinas de café instantâneo, que apresentaram uma boa alternativa para a substituição de materiais sintéticos, uma vez que possuem baixa solubilidade e estrutura menos flexível que permite a moldagem.

Apesar de serem protótipos, os materiais citados possuem fortes indícios de que já podem ser utilizados na produção de embalagens biodegradáveis, podendo substituir materiais sintéticos em algumas aplicações.

4 CONCLUSÃO

Polímeros naturais como colágeno, metilcelulose e proteínas do soro de leite são uma alternativa interessante na produção de filmes, blendas e embalagens biodegradáveis. Todos os filmes e blendas apresentaram rápida e total biodegradabilidade em 15 dias em solo e 5 dias em água do mar. Os filmes MC apresentaram excelentes propriedades tecnológicas como alta solubilidade, alta resistência à tração, transparência e baixa permeabilidade ao vapor de água, possibilitando a produção de embalagens solúveis para diversos produtos. A produção das blendas permitiu o aumento das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira principalmente quando a metilcelulose foi utilizada nas formulações. A partir deste estudo pode-se concluir que a incorporação de metilcelulose na produção de filmes possui a capacidade de reduzir a cristalinidade aumentando a porção amorfa dos polímeros, resultando em melhores propriedades mecânicas e de barreira. Assim, os materiais produzidos apresentam grande potencial para aplicação em embalagens para alimentos, sendo estas biodegradáveis e sustentáveis.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRE- Associação Brasileira de Embalagens, Disponível em:< <http://www.abre.org.br/>>
Acesso em 25 de março de 2019

AOAC. Association of official analytical chemists. official methods of analysis of aoac international. 17th ed., aoac international, Arlington, 2000.

ASTM. American Society for Testing and Materials. **Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials (E96-00)**. West Conshohocken: ASTM International, 2000

ASTM. American Society for Testing and Materials. **Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting (D882-02)**. West Conshohocken: ASTM International, 2002.

AVIO, C. G.; GORBI, S.; REGOLI, F. Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat. **Marine Environmental Research**, v. 128, p. 2–11, 2017.

BOYACI, D.; KOREL, F.; YEMENICIOĞLU, A. Development of activate-at-home-type edible antimicrobial films: An example pH-triggering mechanism formed for smoked salmon slices using lysozyme in whey protein films. **Food Hydrocolloids**, v. 60, p. 170–178, 2016.

CAETANO, K. DOS S.; LOPES, N. A.; COSTA, T. M. H.; BRANDELLI, A.; RODRIGUES, E.; FLÔRES, S. H.; CLADERA-OLIVERA, F. Characterization of active biodegradable films based on cassava starch and natural compounds. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 16, n. November 2017, p. 138–147, 2018.

CARISSIMI, M.; FLÔRES, S. H.; RECH, R. Effect of microalgae addition on active biodegradable starch film. **Algal Research**, v. 32, n. April, p. 201–209, 2018.

DANG, X.; SHAN, Z.; CHEN, H. Biodegradable films based on gelatin extracted from chrome leather scrap. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, n. PartA, p. 1023–1029, 2018.

DIAS, M. V.; DE MEDEIROS, H. S.; SOARES, N. DE F. F.; MELO, N. R. DE; BORGES, S. V.; CARNEIRO, J. DE D. S.; PEREIRA, J. M. T. DE A. K. Development of low-density polyethylene films with lemon aroma. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, n. 1, p. 167–171, 2013.

DICK, M.; COSTA, T. M. H.; GOMAA, A.; SUBIRADE, M.; RIOS, A. D. O.; FLÔRES, S. H. Edible film production from chia seed mucilage: Effect of glycerol concentration on its physicochemical and mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 130, p. 198–205, 2015.

DING, C.; ZHANG, M.; LI, G. Preparation and characterization of collagen/hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) blend film. **Carbohydrate Polymers**, v. 119, p. 194–201, 2015.

FEDOROV, P. P.; LUGININA, A. A.; KUZNETSOV, S. V.; VORONOV, V. V.; LYAPIN, A. A.; RYABOCHKINA, P. A.; CHERNOV, M. V.; MAYAKOVA, M. N.; POMINOVA, D. V.; UVAROV, O. V.; BARANCHIKOV, A. E.; IVANOV, V. K.; PYNENKOV, A. A.; NISHCHEV, K. N. Preparation and properties of methylcellulose/nanocellulose/CaF₂:Ho polymer-inorganic composite films for two-micron radiation visualizers. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 202, n. July, p. 9–18, 2017.

GALUS, S.; KADZIŃSKA, J. Whey protein edible films modified with almond and walnut oils. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 78–86, 2016.

GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J.L.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat and lipids: water vapor permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science Technology**, v. 29, p. 39-50, 1994.

GONTARD, N. Films et enrobages comestibles: étude et amélioration des propriétés filmogènes du gluten. 174 f. **Tese** (Doutorado em Biochimie, Biologie Cellulaire et Moléculaire) - Université Montpellier II, Montpellier, 1991.

LEE, DONG SUN; YAM, KIT L.; PIERGIOVANNI, L. Food Packaging: **Science and Technology**. Edição.1. Boca Raton.CRC, 2008.

JARAMILLO, C.; OCHOA-YEPES, O.; BERNAL, C.; FAMÁ, L. Active and smart biodegradable packaging based on starch and natural extracts. **Carbohydrate Polymers**, v. 176, n. May, p. 187–194, 2017.

KLANGMUANG, P.; SOTHORNVIT, R. Barrier properties, mechanical properties and antimicrobial activity of hydroxypropyl methylcellulose-based nanocomposite films incorporated with Thai essential oils. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 609–616, 2016.

MENDES, F. R. S.; BASTOS, M. S. R.; MENDES, L. G.; SILVA, A. R. A.; SOUSA, F. D.; MONTEIRO-MOREIRA, A. C. O.; CHENG, H. N.; BISWAS, A.; MOREIRA, R. A. Preparation and evaluation of hemicellulose films and their blends. **Food Hydrocolloids**, v. 70, p. 181–190, 2017.

MICHALSKA-SIONKOWSKA, M.; KACZMAREK, B.; WALCZAK, M.; SIONKOWSKA, A. Antimicrobial activity of new materials based on the blends of collagen/chitosan/hyaluronic acid with gentamicin sulfate addition. **Materials Science and Engineering C**, v. 86, n. March 2017, p. 103–108, 2018.

NISA, I.; ASHWAR, B. A.; SHAH, A.; GANI, A.; GANI, A. Development of potato starch based active packaging films loaded with antioxidants and its effect on shelf life of beef. v. 52, n. November, p. 7245–7253, 2015.

NOGUEIRA, D.; MARTINS, V. G. Biodegradable bilayer films prepared from individual films of different proteins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 45, p. 1–13, 2018.

NUR HAZIRAH, M. A. S. P.; ISA, M. I. N.; SARBON, N. M. Effect of xanthan gum on the physical and mechanical properties of gelatin-carboxymethyl cellulose film blends. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 9, p. 55–63, 2016.

- PRAKASH MARAN, J.; SIVAKUMAR, V.; THIRUGNANASAMBANDHAM, K.; KANDASAMY, S. Modeling and analysis of film composition on mechanical properties of maize starch based edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 62, p. 565–573, 2013.
- ROCHA, M.; ALEMÁN, A.; ROMANI, V. P.; LÓPEZ-CABALLERO, M. E.; GÓMEZ-GUILLEN, M. C.; MONTERO, P.; PRENTICE, C. Effects of agar films incorporated with fish protein hydrolysate or clove essential oil on flounder (*Paralichthys orbignyanus*) fillets shelf-life. **Food Hydrocolloids**, v. 81, p. 351–363, 1 ago. 2018.
- ROMANI, V. P.; OLSEN, B.; PINTO COLLARES, M.; MEIRELES OLIVEIRA, J. R.; PRENTICE-HERNÁNDEZ, C.; GUIMARÃES MARTINS, V. Improvement of fish protein films properties for food packaging through glow discharge plasma application. **Food Hydrocolloids**, v. 87, n. September 2018, p. 970–976, 2019.
- ROMANI, V. P.; PRENTICE-HERNÁNDEZ, C.; MARTINS, V. G. Active and sustainable materials from rice starch, fish protein and oregano essential oil for food packaging. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 268–274, 2017.
- SAHA, N. R.; SARKAR, G.; ROY, I.; RANA, D.; BHATTACHARYYA, A.; ADHIKARI, A.; MUKHOPADHYAY, A.; CHATTOPADHYAY, D. Studies on methylcellulose/pectin/montmorillonite nanocomposite films and their application possibilities. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 1218–1227, 2016.
- SCHMID, M.; PRÖLS, S.; KAINZ, D. M.; HAMMANN, F.; GRUPA, U. Effect of thermally induced denaturation on molecular interaction-response relationships of whey protein isolate based films and coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 104, p. 161–172, 2017.
- SILVA, N.; JUNQUEIRA, V.C. A.; SILVEIRA, N. F. A. **Manual de métodos de análise microbiológica de alimentos**. Livraria Varela Ltda. São Paulo ,SP, 1997.
- STYLIANOU, A.; YOVA, D.; ALEXANDRATOU, E. Investigation of the influence of UV irradiation on collagen thin films by AFM imaging. **Materials Science and Engineering C**, v. 45, p. 455–468, 2014.
- SUN, Q.; XIONG, C. S. L. Functional and pasting properties of pea starch and peanut protein isolate blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, n. 1, p. 1134–1139, 2014.
- TAVERA QUIROZ, M. J.; LECOT, J.; BERTOLA, N.; PINOTTI, A. Stability of methylcellulose-based films after being subjected to different conservation and processing temperatures. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n. 5, p. 2918–2925, 2013.
- TONYALI, B.; CIKRIKCI, S.; OZTOP, M. H. Physicochemical and microstructural characterization of gum tragacanth added whey protein based films. **Food Research International**, v. 105, n. October 2017, p. 1–9, 2018.
- WENZEL, R.W. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, n. 8, p. 988-994, 1936

WOLF, K. L. Propriedades físico-químicas e mecânicas de biofilmes elaborados a partir de fibra e pó de colágeno. 2007. 103 p. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia e ciências de alimentos) — Universidade estadual Paulista- São Jose do Rio Preto-2007.

WU, X.; LIU, A.; WANG, W.; YE, R. Improved mechanical properties and thermal-stability of collagen fiber based film by crosslinking with casein, keratin or SPI: Effect of crosslinking process and concentrations of proteins. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 109, p. 1319–1328, 2018.

XU, W.; XU, Q.; HUANG, Q.; TAN, R.; SHEN, W.; SONG, W. Electrically conductive silver nanowires-filled methylcellulose composite transparent films with high mechanical properties. **Materials Letters**, v. 152, p. 173–176, 2015.

YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact Angle and Wetting Properties. In: BRACCO, G.; HOLST, B. (Eds.). **Surface Science Techniques**. New York, NY: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 3–34, 2013.

YU, S. H.; TSAI, M. L.; LIN, B. X.; LIN, C. W.; MI, F. L. Tea catechins-cross-linked methylcellulose active films for inhibition of light irradiation and lipid peroxidation induced β -carotene degradation. **Food Hydrocolloids**, v. 44, p. 491–505, 2015.

ARTIGO II

PRODUÇÃO DE FILMES DE METILCELOULOSE ADICIONADOS DE EXTRATO DE JAMBOLÃO (*SYZYGIUM CUMINI*) PARA POTENCIAL USO COMO EMBALAGENS ATIVAS E INTELIGENTES.

RESUMO

A utilização de polímeros sustentáveis na produção de embalagens biodegradáveis visa reduzir os efeitos negativos do uso e descarte em excesso de embalagens sintéticas, mais do que isso a inserção de compostos ativos em embalagens biodegradáveis proporciona a adição de funcionalidades com a produção de embalagens ativas. O presente trabalho teve como objetivo produzir filmes de metilcelulose adicionados de extrato de jambolão (*Syzygium cumini*) e avaliar as propriedades químicas, físicas, morfológicas, térmicas, mecânicas e de barreira, bem como a biodegradabilidade e funcionalidades como potencial antioxidante (ABTS e DPPH) e mudança de coloração frente a variação de pH. Os filmes foram produzidos utilizando o método de *casting*, e a adição de extrato de jambolão foi realizada pela substituição do solvente da solução filmogênica (água) por 10, 30 e 50% de extrato de jambolão. Todos os filmes apresentaram estrutura compacta, sem rugosidades, bolhas ou rachaduras. Com a adição do extrato, os filmes apresentaram melhorias nas propriedades mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água. Em geral os filmes demonstraram alta solubilidade e rápida biodegradação (10 dias). Os filmes adicionados de extrato de jambolão apresentaram propriedades ativas principalmente nos filmes com maior concentração de extrato (30 e 50%) conferindo alto percentual de atividade antioxidante. A avaliação de mudança de coloração dos filmes frente a variação de pH demonstrou que os filmes com maiores concentrações de antocianinas (C e D) contendo 30% e 50% de extrato de jambolão resultam em maior variação de coloração, e que combinadas abrangem uma ampla faixa de pH(4 a 8), indicando grande potencial na aplicação para produção de embalagens ativas e inteligentes.

Palavras-chave: Antioxidante. Embalagens ativas. Embalagens inteligentes. Indicador de pH

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, vem sendo observado um aumento da consciência ambiental por parte dos consumidores, bem como a necessidade de inovações no ramo de embalagens. Neste contexto, a busca pelo uso de materiais sustentáveis na produção de embalagens biodegradáveis vem se intensificando, afim de que seja possível produzir filmes que possuam propriedades similares aos materiais sintéticos. A utilização de metilcelulose na produção de polímeros biodegradáveis para a substituição de plásticos sintéticos vem sendo pesquisada seja na produção de filmes individuais ou blendas, devido as excelentes propriedades formadoras de filmes (DING; ZHANG; LI, 2015).

Geralmente, filmes produzidos a partir de metilcelulose possuem características que indicam um alto potencial na aplicação como embalagens para alimentos, como alta transparência, boas propriedades mecânicas e de barreiras ao vapor e a aromas, bem como a alta compatibilidade com outros compostos e aditivos que possam ser inseridos na formulação. A adição de compostos em filmes em alguns casos possibilita o melhoramento das propriedades tecnológicas bem como a inserção de funcionalidades ao material utilizado, resultando em embalagens ativas (ROCHA et al., 2018) e embalagens inteligentes (POURJAVAHER et al., 2017).

Nos últimos anos a substituição de aditivos sintéticos por compostos extraídos de frutos na adição em filmes vem sendo largamente estudado, utilizando diversos cultivares, tais como manga (ADILAH et al., 2018), laranja (KAVAS; KAVAS, 2016), uva (MA; WANG, 2016) e limão (DIAS et al., 2013). Neste contexto, ainda existem compostos de frutos que ainda não foram muito explorados, como no caso do Jambolão (*Syzygium cumini*), o qual apresenta alto teor nutritivo e boas propriedades antioxidantes (BALIGA et al., 2011), devido à alta concentração de antocianinas (SABINO; BRITO; JUNIOR, 2018).

Assim o presente estudo tem como objetivo a adição de extrato de jambolão (*Syzygiumcumini*) em diferentes concentrações em filmes de metilcelulose, bem como avaliar propriedades tecnológicas, tais como, ópticas, mecânicas, térmicas, de barreira e morfológicas, incluindo capacidade antioxidante, biodegradabilidade e mudança de coloração frente a variação de pH.

2 MATERIAL E METODOS

2.1 MATERIAL

A metilcelulose contendo 99% de pureza, foi gentilmente cedida pela empresa Colorcon. Os frutos de jambolão (*Syzygium cumini*) foram coletados na cidade do Rio Grande- RS, Brasil.

Todos reagentes utilizados foram de qualidade padrão (PA) e o trabalho experimental foi desenvolvido na Universidade Federal do Rio Grande (FURG) no Laboratório de Tecnologia de Alimentos - LTA.

Inicialmente após a colheita das frutas as mesmas foram armazenadas em sacos de polietileno e congeladas a -24°C . Então, foram descongeladas a temperatura ambiente a casca, semente e polpa separadas. A casca do fruto foi triturada e homogeneizada utilizando um liquidificador industrial, em potência média por 5 min, na sequência a casca triturada foi armazenada em sacos de polietileno e armazenada a -24°C .

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Obtenção do extrato da casca de jambolão

Para a obtenção do extrato, foi utilizada somente a porção referente a casca do fruto, ao qual estava previamente homogeneizada e triturada. A porção formada pela casca foi triturada com água, em uma proporção 1:3 (casca de fruto:água), na sequência esta mistura foi homogeneizada a 2000 rpm por 10 min utilizando Ultra –Turrax (IKA, T25, Brasil). O extrato obtido foi filtrado em um filtro de algodão afim de retirar possíveis partículas insolúveis em suspensão.

2.2.1.1 Determinação de Antocianinas totais

A quantificação de antocianinas no extrato foi realizada utilizando espectrofotômetro através do método de pH diferencial . Em um primeiro momento foram elaborados tampões de cloreto de potássio (pH 1) e tampão acetato de sódio (pH 4,5). O extrato foi diluído em cloreto de potássio (pH 1) até que apresentasse uma absorbância entre 0,2 e 0,8 no

comprimento de onda de máxima absorção das antocianinas (520 nm) e desta forma definiu-se a diluição do extrato.

As leituras de absorbância foram realizadas em (520 e 700nm) utilizando um espectrofotômetro UV-visível (KASUAKI, IL592). A quantificação de antocianinas totais foi calculada através das Equações 1 e 2. Sendo, A, a absorbância da amostra diluída e ANT, a concentração de antocianinas monoméricas. (GIUSTI; WROLSTAD, 2001). Sendo: A: absorbância, MM: massa molar da antocianina predominante na amostra: 449,2 g.mol⁻¹, FD: fator de diluição, ε: Absortividade molar: 26.900 L.mol⁻¹ cm⁻¹.

$$A = (\text{Abs}520 - \text{Abs}700)_{\text{pH } 1,0} - (\text{Abs}520 - \text{Abs}700)_{\text{pH } 4,5} \quad (1)$$

$$\text{ANT (mg/L)} = (A \times \text{MM} \times \text{FD} \times 1000) / (\varepsilon \times 1) \quad (2)$$

2.2.2 Produção de filmes de metilcelulose

Os filmes foram elaborados utilizando o método de *casting*, seguindo a metodologia descrita por Klangmuang e Sothornvit (2016) com adaptações na concentração de polímero, plastificante e temperatura. A obtenção do filme padrão de metilcelulose ocorreu através da formação da solução filmogênica através da dispersão de metilcelulose na concentração 1% (m/v) em 100 mL de água, com adição de plastificante (glicerol) em uma proporção 1:10 (glicerol:metilcelulose). Para a produção dos filmes adicionados do extrato de jambolão foi utilizada a metilcelulose na concentração 1% (m/v) e o solvente utilizado (água) foi substituído em 10%, 30% e 50% (v/v) por extrato de jambolão.

Ambas formulações foram dispostas em reatores encamisados onde foi realizada a solubilização em pH 7 a 1000 rpm utilizando agitador mecânico (FISATOM, 712, Brasil), 22°C durante 30 min, na sequência elevou-se a temperatura até 50 °C utilizando banho ultratermostático (BROOKFIELD, TC-102, USA), mantendo constante a agitação. Por fim as soluções filmogênicas foram vertidas (20g) em placas de petri (9 cm de diâmetro) e estas foram submetidas à secagem em estufa com circulação forçada de ar (QUIMIS, 314D, Brasil) a 40°C por 12 h. Uma vez os filmes formados, estes foram armazenados em dissecadores contendo NaBr por 24 h com umidade relativa de 50% para posteriores análises de caracterização.

2.2.3 Caracterização dos filmes

2.2.3.1 Avaliação subjetiva

A avaliação subjetiva dos filmes, foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Gontard (1991), verificando características dos filmes como: continuidade (ausência de rupturas ou fraturas após a secagem), homogeneidade (ausência de partículas insolúveis ou bolhas visíveis ao olho nu, ou zonas de opacidade e coloração desuniforme) e manuseabilidade (possibilidade de ser manuseado sem riscos de ruptura). Utilizando a escala x: baixo, xx:médio, xxx: alto.

2.2.3.2 Espessura

A espessura (mm) dos filmes foi mensurada utilizando um micrômetro digital coletando em dez pontos diferentes da superfície do filme, sendo uma coleta efetuada no centro e as demais na periferia e extremidade dos filmes.

2.2.3.3 Solubilidade em água

Os filmes foram submetidos à análise de solubilidade em água realizada de acordo com o método proposto por Gontard et al. (1994). Os filmes foram cortados em quadrados de 1 cm² e levados à estufa (DELEO, A15E, Brasil) a 105 °C por 24 h para determinação da matéria seca inicial. Após este momento, a amostra foi imersa em 50 mL de água destilada e este sistema mantido sob 25 °C a 175 rpm por 24 h. Passado esse período a porção insolúvel foi removida e seca a 105 °C para determinação da matéria seca. Para o cálculo dos valores de solubilidade S (%) foi utilizada a Equação 3. Onde *mi* corresponde a massa seca inicial e *mf* corresponde a massa seca final (g).

$$S = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100 \quad (3)$$

2.2.3.4 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor d'água (PVA) dos filmes foi determinada gravimetricamente segundo o método E96-00 da ASTM (ASTM, 2000), que consiste na pesagem de uma cápsula fechada, contendo o filme na superfície e a substância dessecante (sílica) no interior. A cápsula foi inserida em ambiente com umidade controlada, utilizando solução de cloreto de sódio afim de promover 75 % de umidade relativa.

A célula de permeação contendo o filme foi pesada a cada 24 h por 7 dias. Para o cálculo dos valores foi utilizada a Equação 4. Onde: M: Ganho de massa da sílica (g), E: Espessura do filme (mm), A: Área de permeação (m²), t: Tempo (dias), ΔP: diferencial de pressão de vapor (kPa).

$$PVA = \frac{M.E}{A.t.\Delta P} \quad (4)$$

2.2.3.5 Intumescimento dos filmes

A avaliação do intumescimento foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Wang et al., (2017), com modificações. Foram feitos recortes de 1cm² e submetidos à secagem (105°/24h), em triplicata os corpos de prova foram imersos em recipientes contendo 50 mL de água destilada por 2 min a 22°C, após este período as amostras já intumescidas foram retiradas dos dispositivos e cuidadosamente a água da superfície das mesmas foi retirada com o auxílio de papel absorvente.

A quantificação do índice de intumescimento (Ii%) foi mensurado utilizando da Equação 5. Onde mf = massa final do filme hidratado; mi = massa inicial do filme seco.

$$Ii\% = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100 \quad (5)$$

2.2.3.6 Ângulo de contato

A fim de determinar a hidrofiliabilidade da superfície dos filmes, o ângulo de contato foi avaliado com a utilização de um goniômetro de produção própria do autor do presente estudo, utilizando um microscópio digital com aproximação de 1000x e micropipeta automática. Foram dispostas gotas (10 µL) na superfície do filme e estas registradas macroscopicamente no sentido transversal. As avaliações foram realizadas em quintuplicada utilizando o software imagej (DING; ZHANG; LI, 2015).

2.2.3.7 Propriedades ópticas

Os parâmetros de cor e opacidade dos filmes foram determinados utilizando colorímetro (Minolta, CR-400, Osaka, Japan), através do sistema CIEL*a*b. Neste sistema os parâmetros analisados foram: L (luminosidade), a* (verde e vermelho) e b* (azul e amarelo) utilizando (L = 97.39, a* = 0.14, b* = 1.94) como parâmetro inicial. A cor dos filmes foi expressa como diferença total de cor (ΔE^*) (CIE, 1986). O qual é calculado conforme Equação 6.

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L)^2 + (a^* - a)^2 + (b^* - b)^2} \quad (6)$$

A transparência dos filmes foi avaliada utilizando equipamento espectrofotômetro UV-visível (KASUAKI, IL592). Recortes de filmes foram acoplados internamente à uma cubeta de quartzo, a leitura foi realizada em 600nm. A transparência foi calculada através da Equação 7. Onde T: valores de transmitância a 600nm, d: espessura do filme (mm).

$$\text{Transparencia (\%)} = \frac{-\log T}{d} \quad (7)$$

2.2.3.8 Propriedades mecânicas

Através da metodologia ASTM D882- 02 (ASTM, 2002) as propriedades mecânicas de resistência a tração (MPa) e capacidade de alongação (%) foram avaliadas. As amostras foram cortadas em tiras de 85 mm de comprimento e 25 mm de largura e acopladas verticalmente a um sistema de garras no texturômetro (TA.XT plus, Stable Micro Systems, Inglaterra) levando em consideração os parâmetros de distância inicial e a velocidade do probe de 50 mm e 2 mm/s, respectivamente.

Para determinação dos valores de resistência à tração (MPa) foi utilizada a Equação 8, onde F faz menção a força no momento da ruptura do filme (N) e A a área da secção transversal do filme (m²).

$$RT = \frac{F}{A} \quad (8)$$

A capacidade de alongação até a ruptura (E) foi determinado pela Equação 9, em que d_f (mm) corresponde a distância final de alongamento do filme, e d_i (mm) é a distância inicial entre as garras (50 mm).

$$AR = \frac{d_f}{d_i} \times 100 \quad (9)$$

2.2.3.9 Propriedades térmicas

A análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC) foi realizada com a utilização de um calorímetro diferencial de varredura (SHIMADZU, TA-60WS, Quioto, Japão). Na qual 30 mg de amostra foram pesados em cápsulas de alumínio que posteriormente foram hermeticamente seladas. A taxa de aquecimento empregada foi de 10°C/minuto, varrendo em uma faixa de temperatura de -25° a 300°C.

Para a avaliação da perda de massa frente a variação de temperatura foi utilizado uma balança de um medidor termoanalítico (SHIMADZU, modelo DTG-60, Japão). Fixando parâmetros como atmosfera estática de ar com vazão constante de 20 mL.min⁻¹, velocidade de varredura foi de 10 °C.min⁻¹ e a faixa de temperatura percorrida de 25 até 400°C.

2.2.3.10 Propriedades microestruturais

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes foi realizada na Universidade Federal do Rio Grande, mais especificamente no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-SUL), utilizando um microscópio eletrônico de varredura (JSM 6060, JEOL, Japão), operando a 10 kV. As amostras foram fragmentadas por imersão em nitrogênio líquido e acopladas sobre stubs de alumínio e revestidas de camada de ouro antes de obtenção das imagens.

A Análise de difração de raio X (DRX) foi realizada na Universidade Federal do Rio Grande no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-SUL). Para a obtenção dos diagramas foi utilizado um difratômetro (BRUKER, D8 Advance, Estados Unidos). As amostras de filmes foram fragmentadas em pedaços retangulares (3 x 2 cm), acopladas em suporte de vidro, levando em consideração os parâmetros operacionais de 40 kV de voltagem, 40mA de corrente, utilização de tubo de cobre (Cu) e comprimento de onda (λ): 1,5418Å.

2.2.3.11 Análise de biodegradabilidade em solo e em água do mar

A avaliação da biodegradabilidade dos filmes em solo foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Jaramillo et al. (2017), com algumas modificações. O solo foi coletado na Cidade de Rio Grande – RS, Brasil e foi colocado em bandejas de polietileno (25 × 40 × 13 cm) até uma altura de 10cm. Os filmes foram recortados (2 cm x 3 cm) e acoplados em uma tela de suporte (cartucho), este sistema (amostra + tela) foi enterrado por completo no sentido vertical na bandeja que continha o solo. As bandejas foram mantidas em local com temperatura $22 \pm 2,64^\circ\text{C}$, umidade relativa $67 \pm 6,32\%$ e umidade do solo $32 \pm 1,33\%$ monitoradas e a cada dois dias foi borrifada água na superfície do solo a fim de manter a umidade do mesmo. As avaliações foram realizadas a cada 5 dias, na qual as amostras foram retiradas do solo e macroscopicamente registradas por fotografia, avaliando visualmente a redução de área dos filmes de acordo com o tempo de exposição ao solo até que os mesmos fossem completamente degradados.

A fim de avaliar a degradação dos filmes em água do mar, os filmes foram cortados em retângulos (2cm x 3cm), acoplados em cartuchos de telas e introduzidos em recipientes contendo 50 mL de água marinha coletada a 25 metros da costa na praia do Cassino situada na cidade de Rio Grande - RS – Brasil. Os filmes foram avaliados diariamente até que os cartuchos de telas estivessem vazios.

A umidade do solo foi avaliada a cada 5 dias de acordo com a metodologia AOAC (2000). Foram também realizadas análise microbiológicas com contagem total de fungos e mesófilas bolores e leveduras (SILVA; JUNQUEIRA; SILVEIRA, 1997).

A água do mar foi avaliada quanto ao pH usando pHmetro de bancada (QUIMIS. Q400AS, Brasil), salinidade usando refratômetro digital (ATAGO, H510254, Japão).

2.2.3.12 Avaliação de mudança de coloração dos filmes em diferentes pHs

Os filmes de metilcelulose adicionados de extrato de jambolão (10, 30 e 50%) foram cortados em 2 x 2 cm e fixados no centro de placas de petri. Na sequência soluções tampão (1 mL) de pH 1,0 a 10,0 foram vertidas na superfície das amostras por 2 min em temperatura ambiente. A avaliação da mudança de coloração foi realizada utilizando um colorímetro (Minolta, CR-400, Osaka, Japan) através do sistema CIEL*a*b. Neste sistema os parâmetros analisados foram: L (luminosidade), a* (verde e vermelho) e b* (azul e amarelo). A cor dos

filmes foi expressa como diferença total de cor (ΔE^*), o qual é calculado conforme Equação 10. Utilizando ($L = 97.39$, $a^* = 0.14$, $b^* = 1.94$) como parâmetro inicial.

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L)^2 + (a^* - a)^2 + (b^* - b)^2} \quad (10)$$

2.2.3.13 Avaliação da capacidade antioxidante

Para a avaliação da atividade antioxidante foram utilizados dois métodos distintos: captura do radical ABTS e seqüestro do radical livre DDPH, avaliando o extrato de jambolão, filmes de metilcelulose e os filmes de metilcelulose adicionados de 10, 30 e 50% de extrato de jambolão. Para ambos os métodos a amostra foi preparada da mesma forma, na qual foi utilizado 0,1g de filme e adicionado 10 mL de água, esta mistura foi submetida a agitação a 100 rpm por 12 h à 22 °C, na sequência foi realizada uma centrifugação a 5000xg a 4 °C durante 10 min. Após a centrifugação o sobrenadante foi utilizado para a quantificação.

O cátion radical ($ABTS^+$) foi formado pela dispersão da solução estoque de ABTS (7 mM) com persulfato de potássio (140 mM) mantido em temperatura ambiente, protegido da luz a temperatura ambiente por 16 h. Para a quantificação, 50 μ L da amostra foram homogeneizadas em 150 μ L $ABTS^+$ e esta solução mantida em repouso protegido da luz durante 10 min a 25 °C.

Em seguida, a leitura do radical $ABTS^+$ foi realizada a 734 nm em leitor de microplacas Polaris (Celer, ELISA) e determinada segundo a Equação 11. Onde: Abs branco é a absorbância dos reagentes, sem amostra, e Abs amostra é a absorbância com amostra do extrato e dos filmes.

$$ABTS (\%) = \frac{(Abs \text{ branco} - Abs \text{ amostra})}{Abs \text{ branco}} \cdot 100 \quad (11)$$

Para a análise da capacidade de seqüestro de radical 2,2- difenil-1-picril-hidrazila (DPPH) foi utilizado o método descrito por Pires et al. (2017) com modificações. Foram coletadas alíquotas de 50 μ L de amostra e homogeneizados em 250 μ L da solução DPPH 0,06 mmol.L⁻¹. Foi utilizada uma Leitora de placas (Celer, ELISA) avaliando a absorbância a 515nm, sendo a capacidade de seqüestro de radical livre calculada através da Equação 12. Onde: Abs branco é a absorbância dos reagentes, sem amostra, e Abs amostra é a absorbância com amostra.

$$\text{Sequestro de radical livre (\%)} = \frac{(\text{Abs branco} - \text{Abs amostra})}{\text{Abs branco}} \cdot 100 \quad (12)$$

2.2.3.14 Análise estatística

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA), sendo que as médias foram comparadas pelo teste de Tukey a nível de 5% de significância.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

3.1.1 Avaliação subjetiva dos filmes

Após a produção dos filmes, estes foram avaliados com relação a algumas características visuais, segundo parâmetros estabelecidos por Gontard (1991), como mostrados na Tabela 1.

Tabela 1-Avaliação empírica de filmes

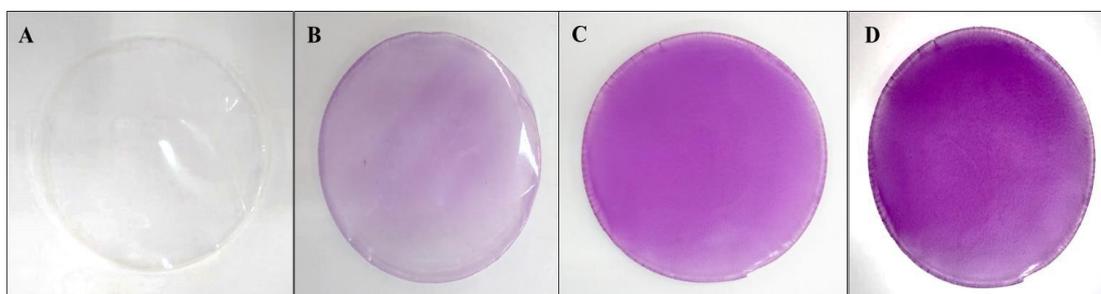
Filmes	C	H	M
A	XXX	XX	XX
B	XXX	XX	XXX
C	XXX	XX	XXX
D	XXX	XXX	XXX

A: Filme de metilcelulose; B: Filme de metilcelulose + 10% de extrato, C: Filme de metilcelulose + 30% de extrato; D: Filme de metilcelulose + 50% de extrato; C: Continuidade; H: Homogeneidade; M: Manuseabilidade ;xxx excelente; xx boa; x deficiente.

Os filmes produzidos com metilcelulose e adicionados de extrato de jambolão apresentaram excelente continuidade, com ausência de fraturas, bolhas ou rupturas, demonstrando que a adição de extrato não prejudicou a estrutura da superfície. Avaliando o parâmetro de homogeneidade foi verificado que o filme contendo maior concentração de extrato de jambolão apresentou superfície mais homogênea uma vez que os demais filmes apresentaram zonas de coloração menos acentuada, com regiões claras. Além disso, a adição

de extrato de jambolão possibilitou uma melhoria na manuseabilidade dos filmes, pois estes apresentaram superfície mais maleável e com menor tendência a sofrer fraturas (Figura 1).

Figura 1- Filmes de metilcelulose adicionados de extrato de jambolão



A: Filme de metilcelulose; B: Filme de metilcelulose + 10% de extrato, C: Filme de metilcelulose + 30% de extrato; D: Filme de metilcelulose + 50% de extrato.

3.1.2 Espessura e propriedades de barreira dos filmes

Avaliando a espessura dos diferentes filmes observou-se que a adição de extrato de jambolão ocasionou o acréscimo neste parâmetro nos tratamentos com maior concentração de extrato como o C e o D, efeito este não observado no filme B, na qual não apresentou diferença significativa com o filme padrão A como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2- Propriedades de barreira dos filmes de metilcelulose e filmes adicionados de extrato de jambolão

Filmes	Espessura (mm)	PVA (g.mm/m ² .h. kPa)	Solubilidade (%)	Intumescimento (%)
A	0,058±0,004 ^a	0,41±0,01 ^a	100	NA
B	0,056±0,003 ^a	0,16±0,16 ^c	100	NA
C	0,079±0,005 ^b	0,35±0,012 ^b	100	467,15±15,74 ^a
D	0,080±0,006 ^b	0,35±0,02 ^b	100	420,51±17,15 ^b

A: Filme de metilcelulose; B: Filme de metilcelulose + 10% de extrato, C: Filme de metilcelulose + 30% de extrato; D: Filme de metilcelulose + 50% de extrato; PVA: Permeabilidade ao vapor de água; NA: Não apresentou; Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística ($p < 0,05$).

A adição de extrato de jambolão em 10% nos filmes promoveu uma redução da permeabilidade ao vapor de água (61%), quando comparado com o filme de metilcelulose (A). A adição de 30 e 50% de extrato de jambolão também apresentaram diferença

significativa quando comparado com o filme padrão A, apresentando melhoria nas propriedades de barreira, reduzindo em 15% a permeabilidade em ambas.

A redução da permeabilidade ao vapor de água (PVA) nos filmes adicionados de extrato podem estar relacionadas a cristalinidade dos filmes, orientação molecular da matriz polimérica e afinidade entre o permeante e permeado (LEE; KIT L. YAM; PIERGIOVANNI, 2008). O percentual de intumescimento e a solubilidade são importantes propriedades que podem ser utilizadas para descrever a resistência de materiais à água. Observou-se que todos os filmes apresentaram solubilidade total em 24 h. Segundo YU et al. (2014) isto ocorre devido à alta hidrofiliabilidade do polímero utilizado bem como a polaridade do solvente.

Avaliando o intumescimento dos filmes observou-se que não era possível avaliar este parâmetro em A e B, visto que estes se solubilizavam por completo em 2 min de imersão em água, tornando inviável a continuação da análise. Os filmes com maior concentração de extrato (C e D) não se solubilizaram neste mesmo período, apresentaram um comportamento diferente, na qual a medida que aumentava a concentração de extrato nos filmes, menor foi a absorção de água, isto acontece possivelmente pela formação de ligações intermoleculares mais fortes entre os componentes dos filmes, resultando em uma maior resistência à água.

3.1.3 Propriedades ópticas dos filmes

No ramo de embalagens geralmente parâmetros de coloração não são considerados fatores limitantes de aplicação, mas podem influenciar na aparência e aceitabilidade de produtos por parte dos consumidores (ROMANI; PRENTICE-HERNÁNDEZ; MARTINS, 2017). A Tabela 3 apresenta as propriedades ópticas dos filmes

Tabela 3- Propriedades ópticas dos filmes

Filmes	L	a*	b*	ΔE^*	Transparência	Cor
A	97,09±0,33 ^a	-0,07±0,025 ^c	2,08±0,21 ^a	0,44±0,21 ^c	58,75±0,22 ^a	
B	72,41±2,01 ^b	29,81±1,57 ^b	-20,62±0,92 ^b	44,99±2,65 ^b	49,80±1,37 ^b	
C	44,61±4,05 ^c	63,16±0,88 ^a	-37,26±0,35 ^d	91,41±1,36 ^a	21,85±0,17 ^c	
D	36,11±3,09 ^d	63,90±2,91 ^a	-28,67±1,72 ^c	93,72±4,26 ^a	20,40±0,41 ^c	

A: Filme de metilcelulose; B: Filme de metilcelulose + 10% de extrato, C: Filme de metilcelulose + 30% de extrato; D: Filme de metilcelulose + 50% de extrato ΔE^* : Diferença total de cor; Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística ($p < 0,05$).

Em embalagens colorimétricas inteligentes estes parâmetros são de extrema importância pois é através destes que a embalagem comunica ao consumidor o histórico e a qualidade dos produtos (BRIZIO; PRENTICE, 2014). Avaliando parâmetros de cor dos filmes, observou-se que os tratamentos com adição de extrato de jambolão apresentaram coloração roxa, isto pode ser explicado pela presença de antocianinas da casca do jambolão. Os filmes produzidos somente com metilcelulose apresentaram altos valores de luminosidade (97,09) e transparência (58,75). A adição do extrato ocasionou uma redução gradativa da luminosidade ao passo em que era aumentada a sua concentração..

. De acordo com os parâmetros de caracterização propostos pelo espaço de cor CIELAB, avaliando a^* e b^* observa-se que o filme padrão apresenta uma tendência central ao cinza. Os filmes adicionados de extrato de jambolão demonstraram valores de a^* positivos e b^* negativos, tendendo a combinações de cor entre o vermelho e azul respectivamente, formando tons de roxo. A avaliação de diferença total de cor (ΔE^*) demonstrou uma relação inversa com a transparência dos filmes, na qual quanto maior foi a variação de cor menor foi a transparência dos filmes.

3.1.4 Propriedades mecânicas e microestruturais de filmes

A Tabela 4 apresenta valores referentes aos filmes quanto às propriedades mecânicas, cristalinidade e ângulo de contato. A avaliação de resistência à tração dos filmes demonstrou que o filme C não diferiu significativamente ($p < 0,05$) do filme padrão A, também observado que o tratamento D, cujo apresenta maior concentração de extrato apresentou maior resistência à tração quando comparado aos demais filmes.

Tabela 4- Propriedades mecânicas e microestruturais de filmes.

Filmes	RT (MPa)	E (%)	Cristalinidade (%)	Ângulo de contato °
A	16,1±1,52 ^b	14,2±1,99 ^b	47,4	98,9±3,61 ^a
B	13,7±0,97 ^c	9,1±0,76 ^c	46,3	64,5±2,3 ^c
C	16,6±1,90 ^b	16,9±2,25 ^b	47,6	71,5±2,27 ^{bc}
D	21,4±1,55 ^a	37,5±1,97 ^a	48,9	75,2±2,42 ^b

A: Filme de metilcelulose; B: Filme de metilcelulose + 10% de extrato, C: Filme de metilcelulose + 30% de extrato; D: Filme de metilcelulose + 50% de extrato; RT: Resistência à tração; E: Capacidade de alongação. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística ($p < 0,05$).

Além do incremento na resistência à tração (RT), observou-se que a adição de extrato de jambolão em maior concentração aumentou a elongação (E), em 164% em D quando comparado com o filme padrão A. Ao avaliar porções amorfas e cristalinas de cada filme obteve-se o percentual de cristalinidade dos mesmos, observando que os filmes que apresentaram maior cristalinidade, apresentaram também maior resistência à tração, conferindo uma relação direta com o percentual de cristalinidade. Em geral o aumento do percentual de cristalinidade apresenta uma redução de volume livre na matriz e redução do número de poros (LEE; KIT L. YAM; PIERGIOVANNI, 2008). O ângulo de contato dos filmes indica a higroscopicidade da superfície de um determinado material, de forma que ângulos de contato ($<90^\circ$) correspondem a superfícies hidrofílicas, enquanto ângulos de contato ($>90^\circ$) caracterizam a superfície como hidrofóbicas e baixa afinidade com água (YUAN; LEE, 2013).

Através desta avaliação é possível ter indicativos de aplicações da embalagem para diferentes alimentos, na qual superfícies mais hidrofílicas possuem maior aplicabilidade em alimentos com alto teor de lipídios, uma vez que não interagem facilmente com a embalagem.

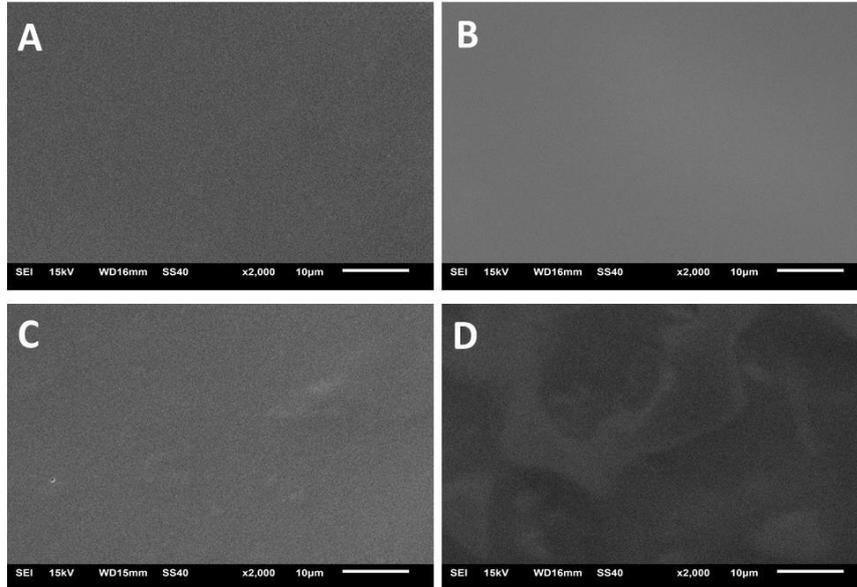
Filmes compostos somente por metilcelulose apresentaram superfície hidrofóbica e filmes adicionados de extrato de jambolão apresentaram superfície hidrofílica.

As avaliações morfológicas, principalmente as de microscopia tem como principal objetivo verificar a estrutura dos filmes, possibilitando a visualização da superfície e auxiliando na caracterização quanto à estrutura e presença de poros, rachaduras, rugas e partículas aglomeradas, insolúveis ou exsudadas (YUN et al., 2017). Para melhor compreender a relação entre a estrutura dos filmes foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV), avaliando a superfície e a secção transversal dos filmes.

Avaliando a superfície dos filmes observou-se que todos os tratamentos apresentaram superfície com ausência de partículas insolúveis, bolhas ou rachaduras. Observou-se também que a formulação D demonstrou zonas com coloração diferenciada, denotando a concentração de compostos do extrato de jambolão em algumas regiões do filme. Sugere-se que este comportamento seja oriundo da migração de compostos de menor densidade para superfície do filme anteriormente a secagem. Os filmes foram avaliados quanto a estrutura lateral, sendo observado que o filme composto somente por metilcelulose apresentou uma estrutura compacta e livre de ranhuras, poros ou partículas insolúveis. Porém, os filmes C e D apresentaram camadas e ranhuras na estrutura lateral, resultado da adição do extrato. De acordo com Adilah et al. (2018) a adição de extratos de fruta em formulações de filmes pode gerar camadas na secção transversal, decorrente da interrupção da rede polimérica por

compostos presentes no extrato. A Figura 2 apresenta as imagens referentes a superfície dos filmes.

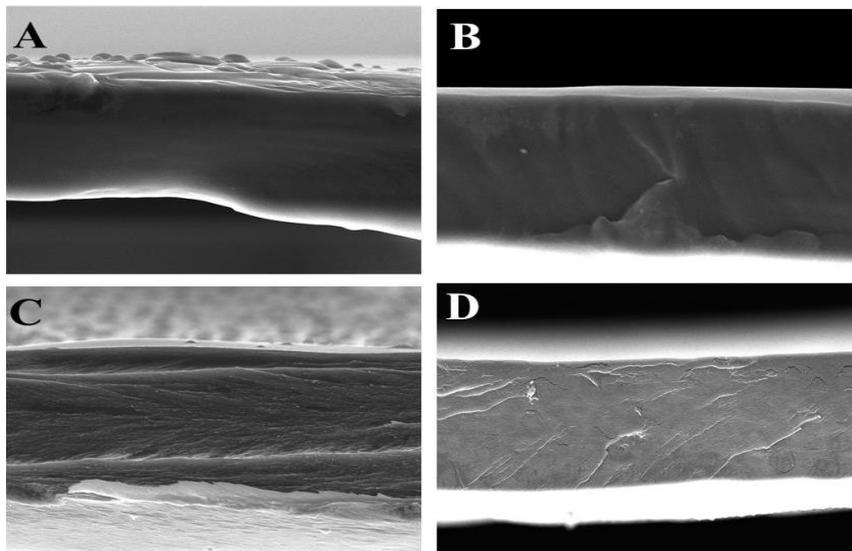
Figura 2- Microscopia eletrônica de varredura da superfície de filmes de metilcelulose e filmes de metilcelulose adicionados de extrato de jambolão



A: Filme de metilcelulose; B: Filme de metilcelulose + 10% de extrato, C: Filme de metilcelulose + 30% de extrato; D: Filme de metilcelulose + 50% de extrato.

A Figura 3 apresenta a secção transversal dos filmes

Figura 3- Microscopia eletrônica de varredura da secção transversal dos filmes de metilcelulose e filmes de metilcelulose adicionados de extrato de jambolão



A: Filme de metilcelulose; B: Filme de metilcelulose + 10% de extrato, C: Filme de metilcelulose + 30% de extrato; D: Filme de metilcelulose + 50% de extrato

3.1.5 Propriedades térmicas dos filmes

No ramo de embalagens a análise calorimétrica diferencial de varredura (DSC), incluindo a avaliação de temperatura de transição vítrea (Tg) e temperatura de fusão (Tm) podem ser consideradas umas das mais importantes formas de caracterizar um material para aplicação, de modo que a Tm descreve a temperatura em que as cadeias do polímero adquirem mobilidade, tornando-se viscoso, permitindo moldagem a quente e Tg, na qual descreve a temperatura em que as cadeias responsáveis pela formação de cristais se separam umas das outras e se tornam amorfas. Demonstradas na Tabela 5.

A avaliação destes parâmetros permite indicativos importantes na aplicação de embalagens uma vez que podem ser relacionados com processos de produção de alimentos, como congelamento e pasteurização bem como a exposição das embalagens ao calor durante o armazenamento (LEE; KIT L. YAM; PIERGIOVANNI, 2008).

Tabela 5 - Propriedades térmicas dos filmes

Filmes	DSC	TGA
Tg (°C)	Tm (°C)	Perda de massa (%) até a Tm (°C)
A	166,07	174,37
B	176,61	178,06
C	175,14	176,46
D	135,97	161,46

A: Filme de metilcelulose; B: Filme de metilcelulose + 10% de extrato, C: Filme de metilcelulose + 30% de extrato; D: Filme de metilcelulose + 50% de extrato; Tg: Temperatura de transição vítrea; Tm: Temperatura de fusão; DSC: Calorimetria diferencial de varredura; TGA: Análise termogravimétrica.

A análise termogravimétrica (TGA) tem como objetivo avaliar a perda de massa de um determinado material frente a um fluxo de calor por um determinado tempo, relacionando com processos de evaporação e reações de decomposição de componentes e aditivos de filmes.

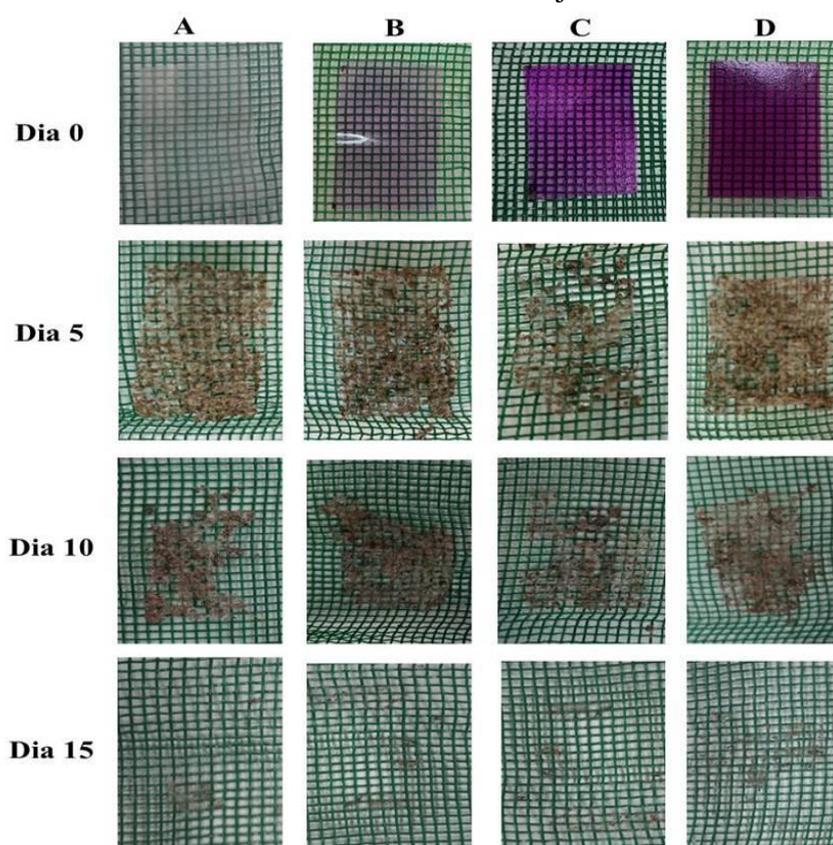
A fim de avaliar as propriedades térmicas dos filmes por calorimetria diferencial de varredura (DSC), foi utilizada uma ampla faixa de temperatura, iniciando em -25°C, na qual foi observado que temperaturas de congelamento não influenciaram nas propriedades térmicas dos filmes avaliados, visto que os diagramas não apresentaram picos ou variações em temperaturas de congelamento, indicando a possibilidade de aplicação destes filmes na produção de embalagens para produtos congelados.

Todos os filmes apresentaram faixas de transição endotérmicas com temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m) superiores a 100 °C. O filme D apresentou menor perda de massa quando comparado com os demais filmes, demonstrando que possivelmente os componentes do filmes estejam mais fortemente ligados neste tratamento. Visto que em geral perdas de massa em faixas de temperatura em torno de 100–250°C, são atribuídas à perda do plastificante (TONG; LUO; LI, 2015).

3.1.6 Biodegradabilidade dos filmes

A Figura 4 mostra fotos da análise de biodegradabilidade dos filmes em solo.

Figura 4- Biodegradabilidade dos filmes de metilcelulose e filmes de metilcelulose adicionados de extrato de jambolão



A: Filme de metilcelulose; B: Filme de metilcelulose + 10% de extrato, C: Filme de metilcelulose + 30% de extrato; D: Filme de metilcelulose + 50% de extrato

A biodegradação de materiais pode ser caracterizada pela fragmentação, perda de propriedades mecânicas ou modificações químicas através da ação de micro-organismos, na qual a cinética destes processos podem ser influenciados por diversos fatores como a presença

de gases, umidade, luz, temperatura e a biota do solo (DECRIALD; MAUREL; SILVESTRE, 1998).

A análise de biodegradabilidade dos filmes foi realizada em solo oriundo da Cidade de Rio Grande- RS, Brasil, em temperatura média de 22 ± 2.64 °C e umidade média de $25,58 \pm 2,33\%$ sendo o experimento instalado sob umidade relativa média de $67 \pm 6.32\%$ e solo contendo uma contagem total de bactérias mesófilas de 7×10^9 UFC/g de solo e de fungos 9×10^5 UFC/g de solo. A avaliação da biodegradabilidade dos filmes foi realizada visualmente, uma vez que as medidas gravimétricas foram inviáveis nestes casos, visto a grande aderência da terra nas amostras bem como a alta solubilidade dos filmes que impossibilitava a retirada do solo utilizando água.

Após os filmes serem enterrados, logo no 5º dia já apresentaram sinais de degradação, com uma estrutura fragmentada, sendo este processo concluído no 15º dia quando estes haviam sido completamente consumidos pela biota do solo. Segundo Carissimi, Flôres e Rech (2018), filmes com alta solubilidade tendem a apresentar rápida biodegradabilidade, visto que a solubilização disponibiliza os componentes do filme para serem mais facilmente metabolizados pelos micro-organismos presentes no solo. Estudos avaliando a biodegradabilidade de filmes em solo demonstraram que no 10º dia todas as amostras já haviam sido fragmentadas (MARTUCCI; RUSECKAITE, 2009).

Para que embalagens sejam consideradas biodegradáveis existem algumas diretrizes em que devem se enquadrar, uma delas descreve que é necessário que pelo menos 90% dos materiais se decomponham por ação biológica dentro de 6 meses (VINCOTTE, 2014). Os resultados da avaliação de biodegradabilidade no solo são decisivos quando se trata da produção de embalagens biodegradáveis. Nesse sentido todos os filmes desenvolvidos no presente estudo são muito promissores para o uso como materiais biodegradáveis, não só na indústria de alimentos, como em outros setores industriais também.

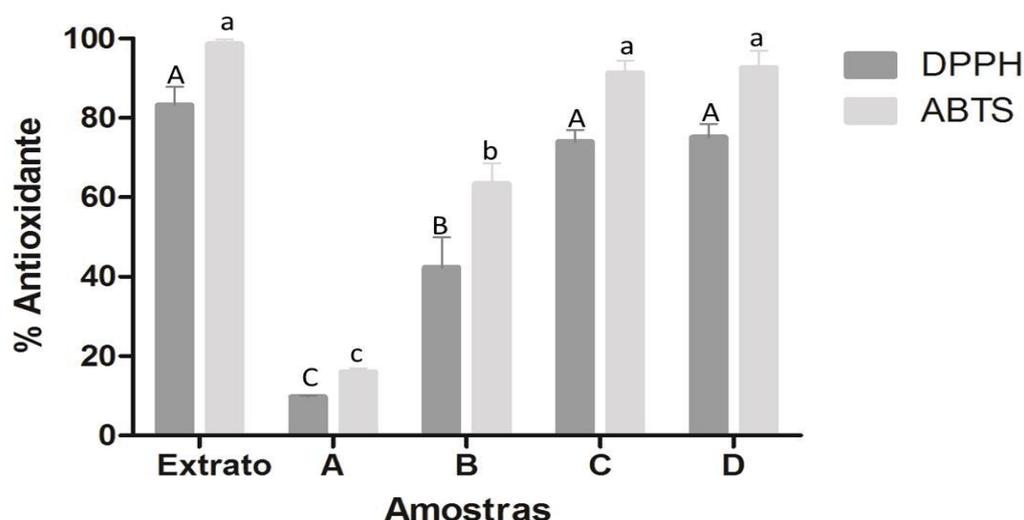
Estudos evidenciam que cerca de 10% da produção anual de plásticos de origem fóssil tem como destino final o ambiente marinho, devido a fatores como descarte inadequado, escoamento de águas pluviais, descargas de águas residuais ou transporte de detritos de terra pelo vento, levando centenas de anos até a decomposição e ocasionando impactos ambientais muitas vezes imensuráveis (AVIO; GORBI; REGOLI, 2017). Em decorrência destes fatos a avaliação da biodegradação em água marinha também foi realizada. A água continha 30 ppm de salinidade e pH 6,8. Todos os filmes estavam totalmente solubilizados e degradados em dois dias. Desta forma, afirmando o potencial destes materiais na produção de embalagens biodegradáveis.

3.1.7 Atividade antioxidante

Os métodos de captura do radical ABTS e sequestro do radical livre DPPH são considerados eficientes na determinação da capacidade antioxidante de filmes e extratos, na qual ocorrem por diferentes princípios, na qual ABTS se baseia na reação de antioxidantes doadores de hidrogênio com o radical ABTS e DPPH pela capacidade de compostos em atuar como doadores de hidrogênio ou eliminadores de radicais livres (ADILAH; JAMILAH; NUR HANANI, 2018).

A Figura 5 apresenta a captura do radical ABTS e sequestro do radical livre DPPH do extrato de jambolão e dos filmes.

Figura 5- Atividade antioxidante de filmes de metilcelulose adicionados de extrato de jambolão.



A: Filme de metilcelulose; B: Filme de metilcelulose + 10% de extrato, C: Filme de metilcelulose + 30% de extrato; D: Filme de metilcelulose + 50% de extrato. Letras maiúsculas e minúsculas indicam diferentes análises; Letras diferentes para o mesmo método indicam diferença estatística ($p < 0,05$).

Ao avaliar o potencial antioxidante do extrato de jambolão e dos filmes de metilcelulose e filmes de metilcelulose adicionados de extrato de jambolão, observou-se que ambas avaliações realizadas (DPPH e ABTS) apresentaram o mesmo comportamento, no qual o extrato puro não apresentou diferença significativa quando comparado com os filmes C e D, mostrando que a atividade antioxidante se mantém mesmo depois do processo de produção dos filmes. Portanto, todos os filmes produzidos com extrato de jambolão podem ser considerados filmes ativos.

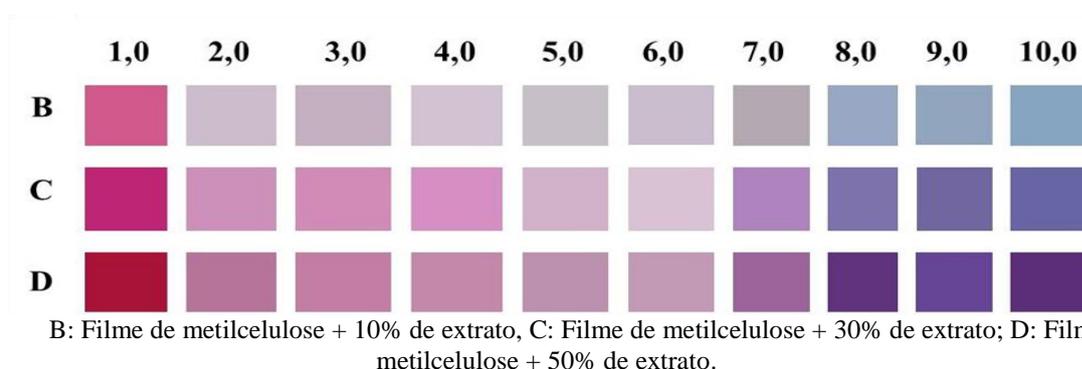
Observou-se que com o aumento na concentração de extrato de jambolão nos filmes, a atividade antioxidante se elevou em ambas análises, se mantendo constante entre as formulações C e D que não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$).

O alto potencial do extrato de jambolão como composto antioxidante pode ser explicado pela alta concentração de antocianinas presentes na casca do fruto (VEIGAS; NARAYAN; LAXMAN, 2007). A concentração de antocianinas encontrada no extrato foi de 236,3 mg de antocianinas/L, valores superiores ao encontrado em outro estudo 123,07 mg/L (JAMPANI; NAIK; RAGHAVARAO, 2014). Comparando a concentração de antocianinas de diferentes frutos, observa-se que jambolão apresenta um teor elevado quando comparado com outros cultivares como jabuticaba, acerola e caju (RUFINO et al., 2010). A utilização de filmes ativos contendo compostos antioxidantes apresenta grande potencial na redução de processos degradativos como a oxidação lipídica, assim sendo indicados na aplicação em alimentos como queijos e produtos cárneos.

3.1.8 Mudança da coloração dos filmes frente a diferentes pHs

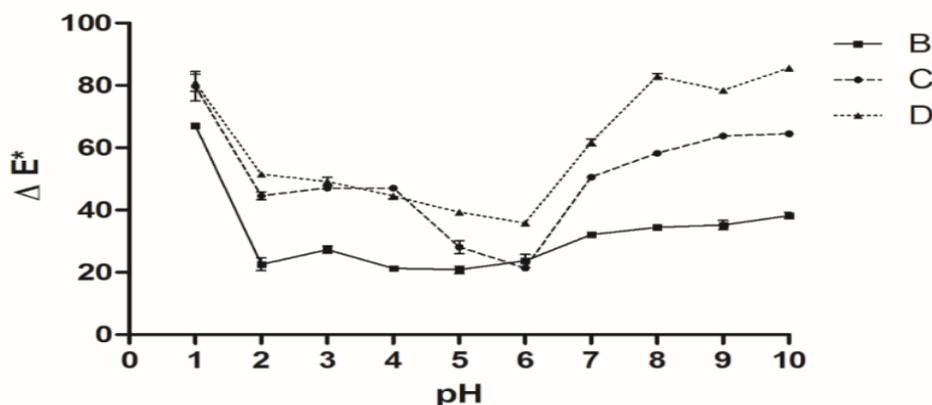
Ao avaliar o potencial dos filmes como material para produção de embalagens inteligentes, os filmes de metilcelulose adicionados de extrato de jambolão foram submetidos ao teste de variação de coloração frente a diferentes pHs (1,0 até 10,0), sendo os resultados ilustrados na Figura 6.

Figura 6- Ilustração da mudança de coloração dos filmes de metilcelulose adicionados de extrato de jambolão frente a variação de pH



Observa-se que todos os filmes variaram a coloração ao passo em que era alterado o pH do tampão. A fim de auxiliar na visualização das diferentes colorações foi plotado o gráfico de variação ΔE^* sendo este ilustrado na Figura 7.

Figura 7- Variação do ΔE^* de filmes adicionados de extrato de jambolão em diferentes pHs



ΔE^* : Diferença total de cor; B: Filme de metilcelulose + 10% de extrato, C: Filme de metilcelulose + 30% de extrato; D: Filme de metilcelulose + 50% de extrato.

As curvas ilustradas na Figura 7, demonstram a inclinação referente a variação de coloração frente a variação de pH, sendo esta mais perceptível nos filmes C entre as faixas pH (4,0 a 6,0) e pH (6,0 e 7,0) e D entre o pH (6,0, 7,0 e 8,0), onde apresentaram diferença total de coloração (ΔE^*) superior a 12. Indicando mudança de coloração absoluta perceptível a olho de acordo com Tassanawat et al. (2007).

Embora o tratamento B apresente mudança de coloração, este se deteve somente a variação de tonalidade, variando do mais claro para o mais escuro, fato que dificulta a aplicação deste filme na produção de embalagens inteligentes, visto que poderia induzir ao erro e dificultar a percepção de mudança de coloração por parte do consumidor frente a avaliação da qualidade do alimento adquirido.

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que os filmes C e D possuem um grande potencial de aplicabilidade como embalagem inteligente indicadora de pH, que pode ser potencializado através da utilização conjunta e combinada dessas duas etiquetas, conferindo uma maior faixa de pH, comunicando ao consumidor sobre a deterioração de alimentos com mudanças de coloração na faixa de pH (4 a 8), indicando potencial aplicação como embalagem inteligente para carnes fresca e queijos. Porém, muitos experimentos devem ainda ser realizados para validar o uso deste tipo de filme, como embalagem inteligente, em um alimento, levando em consideração a energia de ativação do alimento, a velocidade de resposta do indicador, correlação com os processos degradativos e percepção de mudança de coloração.

4 CONCLUSÃO

Filmes de metilcelulose apresentaram boa compatibilidade com o extrato de jambolão, demonstrando estrutura homogênea e contínua. A adição do extrato afetou positivamente a resistência à tração e a permeabilidade ao vapor de água. Os filmes adicionados do extrato apresentaram alta capacidade antioxidante, principalmente aqueles com maior concentração de antocianina, demonstrando grande potencial na aplicação, como embalagem ativa, em produtos gordurosos. Ambos os filmes C e D apresentaram indícios de aplicabilidade em embalagens colorimétricas sensíveis a mudança de cor frente a variação de pH, estes apresentaram mudança de coloração absoluta perceptível a olho nu em uma ampla faixa de pH (4 a 8). Todos os filmes apresentaram rápida biodegradabilidade, 15 dias em solo e 2 dias em água do mar, indicando a possibilidade de uso destes materiais como material sustentável e biodegradável.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADILAH, A. N.; JAMILAH, B.; NORANIZAN, M. A.; HANANI, Z. A. N. Utilization of mango peel extracts on the biodegradable films for active packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 16, n. May 2017, p. 1–7, 2018.

ADILAH, Z. A. M.; JAMILAH, B.; NUR HANANI, Z. A. Functional and antioxidant properties of protein-based films incorporated with mango kernel extract for active packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 74, p. 207–218, 2018.

ASTM. American Society for Testing and Materials. **Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials (E96-00)**. West Conshohocken: ASTM International, 2000

ASTM. American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting (D882-02). West Conshohocken: ASTM International, 2002.

AOAC. Association of official analytical chemists. **official methods of analysis of aoac international**. 17th ed., aoac international, Arlington, 2000.

AVIO, C. G.; GORBI, S.; REGOLI, F. Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat. **Marine Environmental Research**, v. 128, p. 2–11, 2017.

BALIGA, M. S.; BHAT, H. P.; BALIGA, B. R. V.; WILSON, R.; PALATTY, P. L.

Phytochemistry, traditional uses and pharmacology of *Eugenia jambolana* Lam. (black plum): A review. **Food Research International**, v. 44, n. 7, p. 1776–1789, 2011.

BRIZIO, A. P. D. R.; PRENTICE, C. Use of smart photochromic indicator for dynamic monitoring of the shelf life of chilled chicken based products. **Meat Science**, v. 96, n. 3, p. 1219–1226, 2014.

CARISSIMI, M.; FLÔRES, S. H.; RECH, R. Effect of microalgae addition on active biodegradable starch film. **Algal Research**, v. 32, n. April, p. 201–209, 2018.

DECRIAUD, A.; MAUREL, V.; SILVESTRE. Standard Methods for Testing the Aerobic Biodegradation of Polymeric Materials . Review and Perspectives. **Advances in Polymer Science**, v. 135, 1998.

DIAS, M. V.; DE MEDEIROS, H. S.; SOARES, N. DE F. F.; MELO, N. R. DE; BORGES, S. V.; CARNEIRO, J. DE D. S.; PEREIRA, J. M. T. DE A. K. Development of low-density polyethylene films with lemon aroma. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, n. 1, p. 167–171, 2013.

DING, C.; ZHANG, M.; LI, G. Preparation and characterization of collagen/hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) blend film. **Carbohydrate Polymers**, v. 119, p. 194–201, 2015.

GIUSTI, M.; WROLSTAD, R. E. Anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy. **Current Protocols in Food Analytical Chemistry**, p. F1.2.1-F1.2.13, 2001.

GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J.L.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat and lipids: water vapor permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science Technology**, v. 29, p. 39-50, 1994.

GONTARD, N. Films et enrobages comestibles: étude et amélioration des propriétés filmogènes du gluten. 174 f. **Tese** (Doutorado em Biochimie, Biologie Cellulaire et Moléculaire) - Université Montpellier II, Montpellier, 1991.

JAMPANI, C.; NAIK, A.; RAGHAVARAO, K. S. M. S. Purification of anthocyanins from jamun (*Syzygium cumini* L.) employing adsorption. **Separation and Purification Technology**, v. 125, p. 170–178, 2014.

JARAMILLO, C.; OCHOA-YEPES, O.; BERNAL, C.; FAMÁ, L. Active and smart biodegradable packaging based on starch and natural extracts. **Carbohydrate Polymers**, v. 176, n. May, p. 187–194, 2017.

KAVAS, N.; KAVAS, G. Physical-chemical and antimicrobial properties of Egg White Protein Powder films incorporated with orange essential oil on Kashar Cheese. v. 36, n. 4, p. 672–678, 2016.

KLANGMUANG, P.; SOTHORNVIT, R. Barrier properties, mechanical properties and antimicrobial activity of hydroxypropyl methylcellulose-based nanocomposite films incorporated with Thai essential oils. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 609–616, 2016.

LEE, DONG SUN; YAM, KIT L.; PIERGIOVANNI, L. Food Packaging: Science and

Technology. Edição.1. Boca Raton.CRC, 2008.

MA, Q.; WANG, L. Sensors and Actuators B : Chemical Preparation of a visual pH-sensing film based on tara gum incorporating cellulose and extracts from grape skins. v. 235, p. 401–407, 2016.

MARTUCCI, J. F.; RUSECKAITE, R. A. Biodegradation of three-layer laminate films based on gelatin under indoor soil conditions. *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, n. 8, p. 1307–1313, 2009.

PIRES, J; TORRES, P; SANTOS, D. Y; CHOW, F. Ensaio em microplaca do potencial antioxidante através do método de sequestro do radical livre DPPH para extratos de algas. Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo São Paulo, SP, Brasil. p. 1-6, 2017

POURJAVAHER, S.; ALMASI, H.; MESHKINI, S.; PIRSA, S.; PARANDI, E. Development of a colorimetric pH indicator based on bacterial cellulose nanofibers and red cabbage (*Brassica oleraceae*) extract. v. 156, p. 193–201, 2017.

ROCHA, M.; ALEMÁN, A.; ROMANI, V. P.; LÓPEZ-CABALLERO, M. E.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C.; MONTERO, P.; PRENTICE, C. Effects of agar films incorporated with fish protein hydrolysate or clove essential oil on flounder (*Paralichthys orbignyanus*) fillets shelf-life. **Food Hydrocolloids**, v. 81, p. 351–363, 1 ago. 2018.

ROMANI, V. P.; PRENTICE-HERNÁNDEZ, C.; MARTINS, V. G. Active and sustainable materials from rice starch, fish protein and oregano essential oil for food packaging. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 268–274, 2017.

RUFINO, M. DO S. M.; ALVES, R. E.; DE BRITO, E. S.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURACALIXTO, F.; MANCINI-FILHO, J. Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. **Food Chemistry**, v. 121, n. 4, p. 996–1002, 2010.

SABINO, L. B. DE S.; BRITO, E. S. DE; JUNIOR, I. J. DA S. Jambolan- *Syzygium jambolanum*. **Exotic Fruits Reference Guide**, p. 251–256, 2018.

SABINO, L. B. DE S.; BRITO, E. S. DE; JUNIOR, I. J. DA S. Jambolan- *Syzygium jambolanum*. **Exotic Fruits Reference Guide**, p. 251–256, 2018.

SILVA, N.; JUNQUEIRA, V.C. A.; SILVEIRA, N. F. A. **Manual de métodos de análise microbiológica de alimentos**. Livraria Varela Ltda. São Paulo SP, 1997.

TASSANAWAT, S.; PHANDEE, A.; MAGARAPHAN, R.; NITHITANAKUL, M.; MANUSPIYA, H. pH-Sensitive PP / Clay Nanocomposites for Beverage Smart Packaging. n. 662, p. 478–482, 2007.

TONG, X.; LUO, X.; LI, Y. Development of blend films from soy meal protein and crude glycerol-based waterborne polyurethane. **Industrial Crops and Products**, v. 67, p. 11–17, 2015.

VEIGAS, J. M.; NARAYAN, M. S.; LAXMAN, P. M. Food Chemistry Chemical nature ,

stability and bioefficacies of anthocyanins from fruit peel of *syzygium cumini* Skeels. v. 105, p. 619–627, 2007.

VINCOTTE. Requirements of the EN 13432 Standard. v. 32, n. 0, p. 13432, 2014.

WAN, Z.; WANG, L.; YANG, X.; GUO, J.; YIN, S. Enhanced water resistance properties of bacterial cellulose multilayer films by incorporating interlayers of electrospun zein fibers. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 269–276, 2016.

WANG, K.; WU, K.; XIAO, M.; KUANG, Y.; CORKE, H.; NI, X.; JIANG, F. Structural characterization and properties of konjac glucomannan and zein blend films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 105, p. 1096–1104, 2017.

YU, S. H.; TSAI, M. L.; LIN, B. X.; LIN, C. W.; MI, F. L. Tea catechins-cross-linked methylcellulose active films for inhibition of light irradiation and lipid peroxidation induced β -carotene degradation. **Food Hydrocolloids**, v. 44, p. 491–505, 2014.

YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact Angle and Wetting Properties. In: BRACCO, G.; HOLST, B. (Eds.). . **Surface Science Techniques**. New York, NY: Springer-Verlag Berlin Heidelberg,. p. 3–34, 2013.

YUN, Y. H.; LEE, C. M.; KIM, Y. S.; YOON, S. DO. Preparation of chitosan/polyvinyl alcohol blended films containing sulfosuccinic acid as the crosslinking agent using UV curing process. **Food Research International**, v. 100, n. May, p. 377–386, 2017.

CAPÍTULO IV

5 CONCLUSÃO GERAL

A utilização de proteínas de colágeno, soro de leite e metilcelulose se mostraram promissoras na produção de filmes e blendas para a aplicação de embalagens biodegradáveis para alimentos. As matérias primas utilizadas originaram filmes com diferentes propriedades, que foram direcionados para aplicações diversas como MC para produção de sachês solúveis, PSL:MC embalagens flexíveis e PSL embalagens rígidas.

MC apresentaram superfície homogênia alta transparência, solubilidade, resistência a tração e boas propriedades de barreira ao vapor de água, COL demonstraram boas propriedades mecânicas de capacidade de alongação, baixa transparência e baixas propriedades de barreiras; PSL apresentou coloração acentuada amarela, baixas propriedades mecânicas e de barreira. A produção de blendas MC:COL e PSL:MC promoveu a melhoria das propriedades tecnológicas de resistência a tração e melhores barreiras a permeabilidade a vapor de água.

Dentre os filmes produzidos, MC foi o que apresentou melhores propriedades, sendo utilizado para a adição de extrato de jambolão em 10, 30 e 50%, que acarretou na melhoria de propriedades mecânicas e de barreira, bem como promoveu a inserção de funcionalidades aos filmes, tornando-os ativos e inteligentes através da alta capacidade antioxidante e mudança de coloração frente a variação de pH.

CAPÍTULO V

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRE- Associação Brasileira de Embalagens, Disponível em:< <http://www.abre.org.br/>> Acesso em 25 de março de 2019

ADILAH, A. N.; JAMILAH, B.; NORANIZAN, M. A.; HANANI, Z. A. N. Utilization of mango peel extracts on the biodegradable films for active packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 16, n. May 2017, p. 1–7, 2018.

ADILAH, Z. A. M.; JAMILAH, B.; NUR HANANI, Z. A. Functional and antioxidant properties of protein-based films incorporated with mango kernel extract for active packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 74, p. 207–218, 2018.

AHMADI, E.; SAREMINEZHAD, S.; AZIZI, M. H. The effect of ultrasound treatment on some properties of methylcellulose films. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 5, p. 1399–1401, 2011.

ALMEIDA, E. B.; CORDEIRO CARDOSO, J.; LIMA, A.; OLIVEIRA, N. L.; PONTES-FILHO, N. T.; OLIVEIRA LIMA, S.; LEAL SOUZA, I. C.; ALBUQUERQUE-JÚNIOR, R. L. C. The incorporation of Brazilian propolis into collagen-based dressing films improves dermal burn healing. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 147, n. 2, p. 419–425, 2013.

ANTUNES, A. J. Funcionalidades de proteínas do soro do leite bovino. [S.l.]: Manole, 2003.

AOAC. Association of official analytical chemists. **official methods of analysis of aoac international**. 17th ed., aoac international, Arlington, 2000.

ASTM. American Society for Testing and Materials. **Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials (E96-00)**. West Conshohocken: ASTM International, 2000

ASTM. American Society for Testing and Materials. **Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting (D882-02)**. West Conshohocken: ASTM International, 2002.

AVIO, C. G.; GORBI, S.; REGOLI, F. Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat. **Marine Environmental Research**, v. 128, p. 2–11, 2017.

AZEVEDO, V. M. et al. Propriedades de barreira, mecânicas e ópticas de filmes de concentrado proteico de soro de leite. Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes, v. 69, n. 4, p. 237 – 247, junho 2014.

BERISTAIN-BAUZA, S. DEL C.; MANI-LÓPEZ, E.; PALOU, E.; LÓPEZ-MALO, A. Antimicrobial activity of whey protein films supplemented with *Lactobacillus sakei* cell-free supernatant on fresh beef. **Food Microbiology**, v. 62, p. 207–211, 2017.

BIGUCCI, F.. Development and characterization of chitosan/hyaluronan film for transdermal delivery of thiocolchicoside. *Carbohydrate Polymers*, Barking, v. 130, p. 32–40, 2015.

BITENCOURT, C. M.; FÁVARO-TRINDADE, C. S.; SOBRAL, P. J. A.; CARVALHO, R. A. Gelatin-based films additivated with curcuma ethanol extract: Antioxidant activity and physical properties of films. **Food Hydrocolloids**, v. 40, p. 145–152, 2014.

BIZI, C. M. P. Efeito das Condições de Processamento e da Adição de Borracha Trans-Poliocetileneno nas Propriedades de Blendas de Borracha Natural/Estireno Butadieno. **Dissertação de Mestrado**, Centro de Ciências e Tecnologia, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A, Introdução a química de alimentos, 2.ed, São Paulo, Editora Varela, 1992.

BOYACI, D.; KOREL, F.; YEMENICIOĞLU, A. Development of activate-at-home-type edible antimicrobial films: An example pH-triggering mechanism formed for smoked salmon slices using lysozyme in whey protein films. **Food Hydrocolloids**, v. 60, p. 170–178, 2016.

BRASIL. Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento. Instrução Normativa no 16, de 23 de agosto de 2005. Regulamento técnico de identidade e qualidade de bebida láctea. Diário Oficial da União, Brasília, 24 de agosto de 2005.

BRIZIO, A. P. D. R.; PRENTICE, C. Use of smart photochromic indicator for dynamic monitoring of the shelf life of chilled chicken based products. **Meat Science**, v. 96, n. 3, p. 1219–1226, 2014.

BRIZIO, A. P; Embalagens ativas e inteligentes: tecnologias emergentes para o controle dinâmico da qualidade de alimentos, Rio Grande, Ed. da Universidade Federal do Rio Grande, 2014.

BURDOCK, G. A. Safety assessment of hydroxypropyl methylcellulose as a food ingredient. **Food and Chemical Toxicology**, v. 45, n. 12, p. 2341–2351, 2007.

CAETANO, K. DOS S.; LOPES, N. A.; COSTA, T. M. H.; BRANDELLI, A.; RODRIGUES, E.; FLÔRES, S. H.; CLADERA-OLIVERA, F. Characterization of active biodegradable films based on cassava starch and natural compounds. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 16, n. November 2017, p. 138–147, 2018.

CAMPBELL MK. Bioquímica. 3. ed. Porto Alegre (RS): Artmed; 2000. 4.

CARISSIMI, M.; FLÔRES, S. H.; RECH, R. Effect of microalgae addition on active biodegradable starch film. **Algal Research**, v. 32, n. April, p. 201–209, 2018.

DANG, X.; SHAN, Z.; CHEN, H. Biodegradable films based on gelatin extracted from chrome leather scrap. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, n. PartA, p. 1023–1029, 2018.

DECRIAUD, A.; MAUREL, V.; SILVESTRE. Standard Methods for Testing the Aerobic

Biodegradation of Polymeric Materials . Review and Perspectives. **Advances in Polymer Science**, v. 135, 1998.

DELGADO, V. F.; JIMENEZ, A. R.; LOPEZ, O.: Carotenoids, Anthocyanins, and Betalains — Characteristics, Biosynthesis, Processing, and Stability. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. *Natural Pigments V. 40*, p. 173-289, 2010

DIAS, M. V.; DE MEDEIROS, H. S.; SOARES, N. DE F. F.; MELO, N. R. DE; BORGES, S. V.; CARNEIRO, J. DE D. S.; PEREIRA, J. M. T. DE A. K. Development of low-density polyethylene films with lemon aroma. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, n. 1, p. 167–171, 2013.

DÍAZ, O.; CANDIA, D.; COBOS, Á. Effects of ultraviolet radiation on properties of films from whey protein concentrate treated before or after film formation. **Food Hydrocolloids**, v. 55, p. 189–199, 2016.

DICASTILLO, L. C.; RODRÍGUEZ, F.; GUARDA, A.; GALOTTO, M. J. Antioxidant films based on cross-linked methyl cellulose and native Chilean berry for food packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 1052–1060, 2016.

DICK, M.; COSTA, T. M. H.; GOMAA, A.; SUBIRADE, M.; RIOS, A. D. O.; FLÔRES, S. H. Edible film production from chia seed mucilage: Effect of glycerol concentration on its physicochemical and mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 130, p. 198–205, 2015.

DING, C.; ZHANG, M.; LI, G. Preparation and characterization of collagen/hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) blend film. **Carbohydrate Polymers**, v. 119, p. 194–201, 2015.

DUCHEYNE, P. **Comprehensive biomaterials**. [s.l.] Elsevier, 2011.

FANG, Z.; ZHAO, Y.; WARNER, R. D.; JOHNSON, S. K. Active and intelligent packaging in meat industry. **Trends in Food Science and Technology**, v. 61, n. 2, p. 60–71, 2017.

FAUZI, M. B.; LOKANATHAN, Y.; AMINUDDIN, B. S.; RUSZYMAH, B. H. I.; CHOWDHURY, S. R. Ovine tendon collagen: Extraction, characterisation and fabrication of thin films for tissue engineering applications. *Materials Science and Engineering*, v. 68, p. 163–171, 2016.

FECHINE, G. J. M. **Polímeros Biodegradáveis: tipos, mecanismo, normas e mercado mundial**. Ed. Mackenzie, 2013.

FEDOROV, P. P.; LUGININA, A. A.; KUZNETSOV, S. V.; VORONOV, V. V.; LYAPIN, A. A.; RYABOCHKINA, P. A.; CHERNOV, M. V.; MAYAKOVA, M. N.; POMINOVA, D. V.; UVAROV, O. V.; BARANCHIKOV, A. E.; IVANOV, V. K.; PYNENKOV, A. A.; NISHCHEV, K. N. Preparation and properties of methylcellulose/nanocellulose/CaF₂:Ho polymer-inorganic composite films for two-micron radiation visualizers. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 202, n. July, p. 9–18, 2017.

FENNEMA, O. R.; DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. Química de Alimentos de Fennema – 4ª ed. - Editora Artmed, 2010.

GALUS, S.; KADZIŃSKA, J. Whey protein edible films modified with almond and walnut oils. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 78–86, 2016.

GAO, P. Preparation and characterization of zein thermo-modified starch films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 157, p. 1254–1260, Feb. 2017.

GIUSTI, M.; WROLSTAD, R. E. Anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy. **Current Protocols in Food Analytical Chemistry**, p. F1.2.1-F1.2.13, 2001.

GONTARD, N. Films et enrobages comestibles: étude et amélioration des propriétés filmogènes du glutren. 174 f. **Tese** (Doutorado em Biochimie, Biologie Cellulaire et Moleculaire) - Université Montpellier II, Montpellier, 1991.

GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J.L.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat and lipids: water vapor permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science Technology**, v. 29, p. 39-50, 1994.

IBA- Industria Brasileira de arvores. Disponível em: <<https://www.iba.org/busca>>. Acesso em: 3 fev. 2019.

JAMPANI, C.; NAIK, A.; RAGHAVARAO, K. S. M. S. Purification of anthocyanins from jamun (*Syzygium cumini* L.) employing adsorption. **Separation and Purification Technology**, v. 125, p. 170–178, 2014.

JARAMILLO, C.; OCHOA-YEPES, O.; BERNAL, C.; FAMÁ, L. Active and smart biodegradable packaging based on starch and natural extracts. **Carbohydrate Polymers**, v. 176, n. May, p. 187–194, 2017.

JARAMILLO, C.; OCHOA-YEPES, O.; BERNAL, C.; FAMÁ, L. Active and smart biodegradable packaging based on starch and natural extracts. **Carbohydrate Polymers**, v. 176, n. May, p. 187–194, 2017.

KAVAS, N.; KAVAS, G. Physical-chemical and antimicrobial properties of Egg White Protein Powder films incorporated with orange essential oil on Kashar Cheese. v. 36, n. 4, p. 672–678, 2016.

KLANGMUANG, P.; SOTHORNVIT, R. Barrier properties, mechanical properties and antimicrobial activity of hydroxypropyl methylcellulose-based nanocomposite films incorporated with Thai essential oils. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 609–616, 2016.

KROCHTA, J. M. Protein as raw materials for films and coatings: definitions, current status, and opportunities. In: GENNADIOS, A. Protein-based films and coating. New York: CRC Press, p. 1-39, cap. 1, 2002.

LANDIM, A. P. M. et al. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polimeros**, julho 2016.

LEE, DONG SUN; YAM, KIT L.; PIERGIOVANNI, L. Food Packaging: Science and Technology. Edição.1. Boca Raton.CRC, 2008.

LEE, R.; PRANATA, M.; USTUNOL, Z.; ALMENAR, E. Influence of glycerol and water activity on the properties of compressed egg white-based bioplastics. **Journal of Food Engineering**, v. 118, p. 132–140, 2013.

LINDEN G, LORIENT D. **New ingredients in food processing**: biochemistry and agriculture. Boca Raton (FL): CRC Press; 2000.

LOPEZ, O.; GARCIA, M.A.; VILLAR, M. A.; GENTILI, A.; RODRIGUES, M. S.; ALBERTENGO, L. Thermo-compression of biodegradable thermoplastic corn starch films containing chitin and chitosan. **Food Science and Technology**, v. 57, p.106. 2014

MA, Q.; WANG, L. Sensors and Actuators B : Chemical Preparation of a visual pH-sensing film based on tara gum incorporating cellulose and extracts from grape skins. v. 235, p. 401–407, 2016.

MADUREIRA, A. R. et al. Bovine whey proteins – overview on their main biological properties. **Food Research International**, v. 40, p. 1197-1211, 2007.

MARA, S.; FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811 – 816, março 2006.

MARIS, S.; MEIRA, M.; ZEHETMEYER, G.; ORLANDINI, J.; BRANDELLI, A. Food Hydrocolloids A novel active packaging material based on starch-halloysite nanocomposites incorporating antimicrobial peptides. v. 63, p. 561–570, 2017.

MARSHALL, K. Therapeutic applications of whey protein. *Alternative Medicine*, Buffalo, v. 9, n. 2, p. 136- 156, 2004.

MARTUCCI, J. F.; RUSECKAITE, R. A. Biodegradation of three-layer laminate films based on gelatin under indoor soil conditions. *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, n. 8, p. 1307–1313, 2009.

MENDES, F. R. S.; BASTOS, M. S. R.; MENDES, L. G.; SILVA, A. R. A.; SOUSA, F. D.; MONTEIRO-MOREIRA, A. C. O.; CHENG, H. N.; BISWAS, A.; MOREIRA, R. A. Preparation and evaluation of hemicellulose films and their blends. **Food Hydrocolloids**, v. 70, p. 181–190, 2017.

MICHALSKA-SIONKOWSKA, M.; KACZMAREK, B.; WALCZAK, M.; SIONKOWSKA, A. Antimicrobial activity of new materials based on the blends of collagen/chitosan/hyaluronic acid with gentamicin sulfate addition. **Materials Science and Engineering C**, v. 86, n. March 2017, p. 103–108, 2018.

NISA, I.; ASHWAR, B. A.; SHAH, A.; GANI, A.; GANI, A. Development of potato starch based active packaging films loaded with antioxidants and its effect on shelf life of beef. v.

52, n. November, p. 7245–7253, 2015.

NOGUEIRA, D.; MARTINS, V. G. Biodegradable bilayer films prepared from individual films of different proteins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 45, p. 1–13, 2018.

NORONHA, C. M.; DE CARVALHO, S. M.; LINO, R. C.; BARRETO, P. L. M. Characterization of antioxidant methylcellulose film incorporated with α -tocopherol nanocapsules. **Food Chemistry**, v. 159, p. 529–535, 2014.

NOVAPROM – Food ingredients, Disponível em
<<http://www.novaprom.com.br/produto/novapro>> Acesso em 19 de outubro de 2017.

NUR HAZIRAH, M. A. S. P.; ISA, M. I. N.; SARBON, N. M. Effect of xanthan gum on the physical and mechanical properties of gelatin-carboxymethyl cellulose film blends. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 9, p. 55–63, 2016.

OTONI, C. G.; MOURA, M. R. DE; AOUADA, F. A.; CAMILLOTO, G. P.; CRUZ, R. S.; LOREVICE, M. V.; SOARES, N. D. F. F.; MATTOSO, L. H. C. Food Hydrocolloids Antimicrobial and physical-mechanical properties of pectin / papaya puree / cinnamaldehyde nanoemulsion edible composite films. **Food hydrocolloids**, v. 41, p. 188–194, 2014.

ORSUWAN, A.; SHANKAR, S.; WANG, L. F.; SOTHORNVIT, R.; RHIM, J. W. Preparation of antimicrobial agar/banana powder blend films reinforced with silver nanoparticles. **Food Hydrocolloids**, v. 60, p. 476–485, 2016.

PAGNO, C. H.; COSTA, T. M. H.; MENEZES, E. W. DE; BENVENUTTI, E. V.; HERTZ, P. F.; MATTE, C. R.; TOSATI, J. V.; MONTEIRO, A. R.; RIOS, A. O.; FLÔRES, S. H. Development of active biofilms of quinoa (*Chenopodium quinoa* W .) starch containing gold nanoparticles and evaluation of antimicrobial activity. **Food chemistry**, v. 173, p. 755–762, 2015.

PANKAJ, S. K.; BUENO-FERRER, C.; MISRA, N. N.; BOURKE, P.; CULLEN, P. J. Zein Film : Effects of Dielectric Barrier Discharge Atmospheric Cold Plasma. v. 40803, p. 1–6, 2014.

PEI, Y.; YANG, J.; LIU, P.; XU, M.; ZHANG, X.; ZHANG, L. Fabrication, properties and bioapplications of cellulose/collagen hydrolysate composite films. *Carbohydrate Polymers*, v. 92, n. 2, p. 1752–1760, 2013.

PEREIRA SILVA, S. **A organização coletiva de catadores de material reciclável no brasil: dilemas e potencialidades sob a ótica da economia solidária.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.ipea.gov.br/portal/images/stories/PDFs/TDs/td_2268.pdf>. Acesso em: 2 fev. 2019.

PIRES, J; TORRES, P; SANTOS, D. Y; CHOW, F. Ensaio em microplaca do potencial antioxidante através do método de sequestro do radical livre DPPH para extratos de algas. Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo São Paulo, SP, Brasil. p. 1-6, 2017

PIYADA, K.; WARANYOU, S.; THAWIEN, W. Mechanical, thermal and structural properties of rice starch films reinforced with rice starch nanocrystals. **International Food Research Journal**, v. 20, n. 1, p. 439–449, 2013.

POURJAVAHER, S.; ALMASI, H.; MESHKINI, S.; PIRSA, S.; PARANDI, E. Development of a colorimetric pH indicator based on bacterial cellulose nanofibers and red cabbage (*Brassica oleracea*) extract. v. 156, p. 193–201, 2017.

PRAKASH MARAN, J.; SIVAKUMAR, V.; THIRUGNANASAMBANDHAM, K.; KANDASAMY, S. Modeling and analysis of film composition on mechanical properties of maize starch based edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 62, p. 565–573, 2013.

PULIGUNDLA, P.; JUNG, J.; KO, S. Carbon dioxide sensors for intelligent food packaging applications. **Food Control**, v. 25, n. 1, p. 328–333, 2012.

REALINI, C. E.; MARCOS, B. Active and intelligent packaging systems for a modern society. **MESC**, v. 98, n. 3, p. 404–419, 2014.

RHIM, J. W.; PARK, H. M.; HA, C. S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1629–1652, 2013.

ROCHA, M.; ALEMÁN, A.; ROMANI, V. P.; LÓPEZ-CABALLERO, M. E.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C.; MONTERO, P.; PRENTICE, C. Effects of agar films incorporated with fish protein hydrolysate or clove essential oil on flounder (*Paralichthys orbignyanus*) fillets shelf-life. **Food Hydrocolloids**, v. 81, p. 351–363, 1 ago. 2018.

ROMANI, V. P.; OLSEN, B.; PINTO COLLARES, M.; MEIRELES OLIVEIRA, J. R.; PRENTICE-HERNÁNDEZ, C.; GUIMARÃES MARTINS, V. Improvement of fish protein films properties for food packaging through glow discharge plasma application. **Food Hydrocolloids**, v. 87, n. September 2018, p. 970–976, 2019.

ROMANI, V. P.; PRENTICE-HERNÁNDEZ, C.; MARTINS, V. G. Active and sustainable materials from rice starch, fish protein and oregano essential oil for food packaging. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 268–274, 2017.

ROMANO, N.; TAVERA-QUIROZ, M. J.; BERTOLA, N.; MOBILI, P.; PINOTTI, A.; GÓMEZ-ZAVAGLIA, A. Edible methylcellulose-based films containing fructo-oligosaccharides as vehicles for lactic acid bacteria. **Food Research International**, v. 64, p. 560–566, 2014.

RUFINO, M. DO S. M.; ALVES, R. E.; DE BRITO, E. S.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURACALIXTO, F.; MANCINI-FILHO, J. Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. **Food Chemistry**, v. 121, n. 4, p. 996–1002, 2010.

SABINO, L. B. DE S.; BRITO, E. S. DE; JUNIOR, I. J. DA S. Jambolan- *Syzygium jambolanum*. **Exotic Fruits Reference Guide**, p. 251–256, 2018.

SAHA, N. R.; SARKAR, G.; ROY, I.; RANA, D.; BHATTACHARYYA, A.; ADHIKARI, A.; MUKHOPADHYAY, A.; CHATTOPADHYAY, D. Studies on

methylcellulose/pectin/montmorillonite nanocomposite films and their application possibilities. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 1218–1227, 2016.

SALARBASHI, D.; TAJIK, S.; GHASEMLOU, M.; SHOJAEE-ALIABADI, S. Characterization of soluble soybean polysaccharide film incorporated essential oil intended for food packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 1, p. 1127–1136, 2013.

SCAFFARO, R.; SUTERA, F.; BOTTA, L. Biopolymeric bilayer films produced by co-extrusion film blowing. **Polymer Testing**, v. 65, n. September 2017, p. 35–43, 2018.

SCHMID, M.; PRÖLS, S.; KAINZ, D. M.; HAMMANN, F.; GRUPA, U. Effect of thermally induced denaturation on molecular interaction-response relationships of whey protein isolate based films and coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 104, p. 161–172, 2017.

SCHMID, M.; ZILLINGER, W.; MÜLLER, K.; SÄNGERLAUB, S. Permeation of water vapour, nitrogen, oxygen and carbon dioxide through whey protein isolate based films and coatings-Permselectivity and activation energy. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 6, p. 21–29, 2015.

SILVA, D. F.I. blendas poliméricas: conceitos, obtenção e aplicações. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 8, n. 1, p. 58 – 77, abri 2016

SILVA, N.; JUNQUEIRA, V.C. A.; SILVEIRA, N. F. A. **Manual de metodos de análise microbiológica de alimentos**. Livraria Varela Ltda. São Paulo, SP, 1997.

SILVA, T; PENNA, A. Colágeno: Características químicas e propriedades funcionais. Rev. **Inst. Adolfo Lutz**, vol.71, n.3, p. 530-539, 2012.

SIRIPATRAWAN, U.; NOIPHA, S. Food Hydrocolloids Active film from chitosan incorporating green tea extract for shelf life extension of pork sausages. v. 27, p. 102–108, 2012.

SMITHERS, G. W. Whey and whey proteins - from 'gutter-to-gold'. **International Dairy Journal**, Alberta, v. 18, n. 7, p. 695-704, 2008.

SOARES, B. Influência do pH e da irradiação em filmes biodegradáveis de proteínas do soro de leite. 2012. 92 p. **Dissertação** (Mestrado em ciência e tecnologia de alimentos) - Universidade Federal de Goiás – Goiás, 2012.

SOAZO, M.; PÉREZ, L. M.; PICCIRILLI, G. N.; DELORENZI, N. J.; VERDINI, R. A. Antimicrobial and physicochemical characterization of whey protein concentrate edible films incorporated with liquid smoke. **LWT - Food Science and Technology**, v. 72, p. 285–291, 2016.

SOAZO, M.; PÉREZ, L. M.; RUBIOLO, A. C.; VERDINI, R. A. Effect of freezing on physical properties of whey protein emulsion films. **Food Hydrocolloids**, v. 31, n. 2, p. 256–263, 2013.

SONG, Y.; GAO, L.; LI, L.; ZHENG, Q. Influence of gliadins on rheology of methylcellulose in 70% (v/v) aqueous ethanol. *Food Hydrocolloids*, v. 24, p. 98 – 104, 2010.

SOUZA, A. C.; GOTO, G. E. O.; MAINARDI, J. A.; COELHO, A. C. V.; TADINI, C. C. Cassava starch composite films incorporated with cinnamon essential oil: Antimicrobial activity, microstructure, mechanical and barrier properties. *LWT - Food Science and Technology*, v. 54, n. 2, p. 346–352, 2013.

STYLIANOU, A.; YOVA, D.; ALEXANDRATOU, E. Investigation of the influence of UV irradiation on collagen thin films by AFM imaging. *Materials Science and Engineering C*, v. 45, p. 455–468, 2014.

SUN, Q.; XIONG, C. S. L. Functional and pasting properties of pea starch and peanut protein isolate blends. *Carbohydrate Polymers*, v. 101, n. 1, p. 1134–1139, 2014.

TASSANAWAT, S.; PHANDEE, A.; MAGARAPHAN, R.; NITHITANAKUL, M.; MANUSPIYA, H. pH-Sensitive PP / Clay Nanocomposites for Beverage Smart Packaging. n. 662, p. 478–482, 2007.

TAVERA QUIROZ, M. J.; LECOT, J.; BERTOLA, N.; PINOTTI, A. Stability of methylcellulose-based films after being subjected to different conservation and processing temperatures. *Materials Science and Engineering C*, v. 33, n. 5, p. 2918–2925, 2013.

TEDESCO, M. P.; MONACO-LOURENÇO, C. A.; CARVALHO, R. A. Gelatin/hydroxypropyl methylcellulose matrices — Polymer interactions approach for oral disintegrating films. *Materials Science and Engineering C*, v. 69, p. 668–674, 2016.

TONG, X.; LUO, X.; LI, Y. Development of blend films from soy meal protein and crude glycerol-based waterborne polyurethane. *Industrial Crops and Products*, v. 67, p. 11–17, 2015.

TONYALI, B.; CIKRIKCI, S.; OZTOP, M. H. Physicochemical and microstructural characterization of gum tragacanth added whey protein based films. *Food Research International*, v. 105, n. October 2017, p. 1–9, 2018.

UL, A. R. Concise Reviews / Hypotheses in Food Science Intelligent Packaging : t package devices. v. 70, n. 1, p. 1–10, 2005.

UTRACKI, L. A. **Polymer and blends: thermodynamics and rheology**. New York: Hanser Publishers, 1989.

VEIGAS, J. M.; NARAYAN, M. S.; LAXMAN, P. M. Food Chemistry Chemical nature , stability and bioefficacies of anthocyanins from fruit peel of syzygium cumini Skeels. v. 105, p. 619–627, 2007.

VINCOTTE. Requirements of the EN 13432 Standard. v. 32, n. 0, p. 13432, 2014.

WAN, Z.; WANG, L.; YANG, X.; GUO, J.; YIN, S. Enhanced water resistance properties of bacterial cellulose multilayer films by incorporating interlayers of electrospun zein fibers.

Food Hydrocolloids, v. 61, p. 269–276, 2016.

WAN, Z.; WANG, L.; YANG, X.; GUO, J.; YIN, S. Enhanced water resistance properties of bacterial cellulose multilayer films by incorporating interlayers of electrospun zein fibers. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 269–276, 2016.

WANG, K.; WU, K.; XIAO, M.; KUANG, Y.; CORKE, H.; NI, X.; JIANG, F. Structural characterization and properties of konjac glucomannan and zein blend films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 105, p. 1096–1104, 2017.

WELLS, N.; YUSUFU, D.; MILLS, A. Colourimetric plastic film indicator for the detection of the volatile basic nitrogen compounds associated with fish spoilage. **Talanta**, v. 194, n. August 2018, p. 830–836, 2019.

WEIZMAN, O.; DOTAN, A.; NIR, Y.; OPHIR, A. Modified whey protein coatings for improved gas barrier properties of biodegradable films. *Polymers for advanced technologies*, v.28, p. 271-270, 2017.

WENZEL, R.W. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, n. 8, p. 988-994, 1936

WOLF, K. L. Propriedades físico-químicas e mecânicas de biofilmes elaborados a partir de fibra e pó de colágeno. 2007. 103 p. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia e ciências de alimentos) — Universidade estadual Paulista- São Jose do Rio Preto-2007.

WU, X.; LIU, A.; WANG, W.; YE, R. Improved mechanical properties and thermal-stability of collagen fiber based film by crosslinking with casein, keratin or SPI: Effect of crosslinking process and concentrations of proteins. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 109, p. 1319–1328, 2017.

XU, W.; XU, Q.; HUANG, Q.; TAN, R.; SHEN, W.; SONG, W. Electrically conductive silver nanowires-filled methylcellulose composite transparent films with high mechanical properties. **Materials Letters**, v. 152, p. 173–176, 2015.

YOSHIDA, C. M. P., ANTUNES, A. J. Aplicação de filmes protéicos à base de soro de leite., v. 29, p. 420-430. 2009.

YU, S. H.; TSAI, M. L.; LIN, B. X.; LIN, C. W.; MI, F. L. Tea catechins-cross-linked methylcellulose active films for inhibition of light irradiation and lipid peroxidation induced β -carotene degradation. **Food Hydrocolloids**, v. 44, p. 491–505, 2014.

YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact Angle and Wetting Properties. In: BRACCO, G.; HOLST, B. (Eds.). **Surface Science Techniques**. New York, NY: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 3–34. 2013.

YUN, Y. H.; LEE, C. M.; KIM, Y. S.; YOON, S. DO. Preparation of chitosan/polyvinyl alcohol blended films containing sulfosuccinic acid as the crosslinking agent using UV curing process. **Food Research International**, v. 100, n. May, p. 377–386, 2017.

ZHANG, W.; CHEN, J.; CHEN, Y.; XIA, W.; XIONG, Y. L.; WANG, H. Enhanced physicochemical properties of chitosan/whey protein isolate composite film by sodium laurate-modified TiO₂nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 138, p. 59–65, 2016.

ZUBELDÍA, F.; ANSORENA, M. R.; MARCOVICH, N. E. Wheat gluten films obtained by compression molding. **Polymer Testing**, v. 43, p. 68–77, 2015.